



Cristallochimie des phyllomanganates nanocristallins désordonnés. Implications pour l'adsorption d'éléments métalliques

Sylvain Grangeon

► To cite this version:

Sylvain Grangeon. Cristallochimie des phyllomanganates nanocristallins désordonnés. Implications pour l'adsorption d'éléments métalliques. Sciences de la Terre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT: . tel-00378590v2

HAL Id: tel-00378590

<https://theses.hal.science/tel-00378590v2>

Submitted on 27 Aug 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Observatoire de Grenoble
Laboratoire de géophysique interne et tectonophysique
École doctorale Terre, Univers, Environnement

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Spécialité : Géochimie — Géophysique — Géomécanique

par

Sylvain Grangeon

sous la direction de Bruno Lanson

Titre :

**Cristallochimie des phyllomanganates nanocristallins
désordonnés.**

Implications pour l'adsorption d'éléments métalliques.

soutenue publiquement le 8 décembre 2008

JURY

Jean-Pierre JOLIVET	Pr., U. P.&M. Curie, Paris	Rapporteur
Pierre STROBEL	D.R., I. Néel, Grenoble	Rapporteur
Claude DELMAS	D.R., I.C.M.C., Bordeaux	Examineur
Anne-Claire GAILLOT	M.C., I.M. Jean Rouxel, Nantes	Examineur
Bruno LANSON	D.R., L.G.I.T., Grenoble	Directeur de thèse

Résumé

Mots clés : oxyde de manganèse, vernadite, δ -MnO₂, birnessite, phyllomanganate, turbostratique, biominéralisation, ascomycète, diffraction des rayons X, DRX, EXAFS, XANES, zinc, nickel.

La vernadite est un phyllomanganate nanocristallin présentant un empilement de feuillets turbostratique, c'est à dire des fautes d'empilement aléatoire (rotations et/ou translations aléatoires) systématiques entre deux feuillets successifs.

La présence de lacunes foliaires et/ou de manganèse hétérovalent dans le feuillet induit un déficit de charge, compensé par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Ce déficit de charge confère à la vernadite des propriétés d'adsorption, et la présence de cations hétérovalent un potentiel redox, qui sont à l'origine de sa forte réactivité dans l'Environnement, où, en tant que phase ubiquiste, elle joue un rôle majeur pour le devenir de nombreux polluants organiques et métalliques.

Malgré l'importance de la vernadite dans le cycle géochimique des éléments, sa structure et celle de son analogue synthétique δ -MnO₂ sont encore mal connues, car leur désordre structural extrême n'autorise pas la simulation des diffractogrammes expérimentaux par les techniques classiques d'affinement structural, telles que la méthode Rietveld.

Nous avons donc appliqué une technique essai-erreur pour simuler les diffractogrammes expérimentaux et ainsi déterminer la structure de δ -MnO₂ et de la vernadite.

Afin de contraindre les simulations, nous avons couplé cette technique avec des méthodes chimiques en laboratoire et des mesures physiques utilisant le rayonnement synchrotron (EXAFS et XANES).

Nous avons pu déterminer les mécanismes d'adsorption de deux métaux modèles (zinc et nickel) sur δ -MnO₂. Nous montrons que l'adsorption se fait majoritairement à l'aplomb de lacunes du feuillet, mais que les mécanismes d'adsorption sont dépendants à la fois de la structure initiale de δ -MnO₂ et du métal.

Nous montrons également que la structure de δ -MnO₂ évolue de façon dynamique en fonction des conditions pH du milieu, mais que la réactivité n'est probablement pas significativement modifiée. Des analyses conduites à environ 40 mois d'intervalle sur les mêmes échantillons de δ -MnO₂ montrent que cette structure évolue également fortement avec le temps, selon des mécanismes de transformation qui pourraient affecter significativement sa réactivité.

Finalement, nous avons déterminé la structure d'échantillons de vernadite produits par des champignons et démontré leur forte réactivité potentielle dans l'Environnement.

La caractérisation structurale de phases nanocristallines défectueuses produites à la fois par voie de synthèse inorganique et par l'action d'organismes vivants est un domaine à l'interface entre biologie et la minéralogie. Ce type d'études ouvre la voie à une meilleure compréhension du rôle joué par les micro-organismes dans la production de ces composés, ainsi qu'à la compréhension des mécanismes structuraux responsable de la très forte réactivité de la vernadite dans l'Environnement. En particulier, ce type d'approche pourrait permettre de mieux anticiper et comprendre le rôle de ces minéraux dans le cycle géochimique des éléments trace métalliques.

Remerciements

CES remerciements, qui seront paradoxalement la partie la moins intéressante mais probablement la plus lue de ce manuscrit, viennent clore un peu plus de huit années passées à Grenoble, dont trois de thèse, et me donnent l'occasion de citer quelques personnes ayant apporté, à différents niveaux, leur pierre à ce travail.

Commençant par le commencement, je tiens à adresser un grand merci à Bruno Lanson de m'avoir proposé un sujet aussi riche et passionnant, et ce en dépit de ma formation initiale, qui ne me prédestinait pas vraiment à ce types d'études et qui a nécessité de me former au monde de la diffraction des rayons X (ainsi que beaucoup de patience ?).

Merci également pour la très grande liberté de manoeuvre et la confiance accordées lors de cette thèse, ainsi que pour sa disponibilité et sa bonne humeur permanentes, et ce même lorsqu'il était débordé. Bref, merci pour tout, la science et le reste !

Je profite de parler de DRX pour citer J.C. Vandamme, à méditer pour le prochain thésard qui bossera sur des simulés essai-erreur (il comprendra vite ...) :

"Si je passe mon temps à prendre un autre modèle comme modèle, comment veux-tu que ce modèle puisse modeler dans la bonne ligne ?"

Une partie très significative de ce mémoire porte sur l'analyse de spectres XANES et EXAFS obtenus sur source synchrotron par Alain Manceau, que je tiens également à remercier pour m'avoir initié à ces techniques, mais aussi pour m'avoir formé au dépouillement des données et à l'analyse rigoureuse et critique des résultats obtenus. Merci également d'avoir pris le temps de m'aiguiller lors des analyses, et pour le temps investi au milieu d'un emploi du temps très chargé.

L'obtention des données de diffraction χ en laboratoire et des données chimiques ont très largement bénéficié de l'aide et de la collaboration de Nicolas Geoffroy, Martine Lanson et Delphine Tisserand. Mention spéciale à Nicolas pour la tenue parfaite des diffractomètres et à Martine pour les analyses ICP ainsi que les titrages. Merci également à Christelle et surtout Julien pour leur contribution à ce travail !

Pour continuer la partie scientifique je remercie vivement les membres du jury : Claude Delmas, Jean-Pierre Jolivet, Pierre Strobel et Anne-Claire Gaillot pour leurs relectures attentives, ainsi que pour leurs commentaires et suggestions, qu'ils aient été formulés à l'écrit ou lors de la présentation. J'espère pouvoir explorer les pistes lancées !

Finalement, un grand merci à tout ceux qui ont contribué à améliorer mon niveau scientifique d'une manière ou d'une autre, que ce soit dans un cadre formel ou autour d'un café. Je pense ici tout particulièrement, du côté des « permanents » à Alex, Laurent et Lorenzo. Mention particulière, du côté des thésards, pour Steph', colocataire de MON Bureau, pour m'avoir permis de garder un contact avec la chimie du mercure et pour l'opportunité d'appliquer la DR χ à un domaine tout autre (mais tout aussi passionnant) que mon sujet de thèse. Merci également pour les discut', tout simplement !

Cette thèse a également été l'occasion de découvrir l'envers du décor de l'enseignement, qui s'est révélé extrêmement intéressant. Cette expérience était d'autant plus enrichissante que j'ai bénéficié de l'aide d'enseignants compétents et passionnés. Je pense en particulier à Francis, Gilles et Lorenzo (encore !), auprès de qui j'ai beaucoup appris. J'espère avoir l'opportunité de continuer à appliquer leurs nombreux conseils tout en gardant leur motivation !

Il me faut également remercier tout ceux qui ont contribué à cette thèse à un niveau plus ou moins scientifique, et qui m'ont notamment permis de m'aérer un peu : merci donc aux copains des p'tites Bouffes et assimilé, en particulier la garde rapprochée du labo : Greg, Jacques, Oxa, et Steph' (encore !), sans oublier tout ceux qui gravitent autour ! Merci également à Pierre, pour les discut' « Bière et photos » (≠ les autres !), et aux copains des pas p'tites Bouffes du pas labo, qui sauront, je l'espère, se reconnaître ! Finalement, un merci spécial Benj' : merci d'avoir traversé la France en diagonale pour venir me voir angoisser à ma soutenance, tu roxxxx !

Mention spéciale pour la famille : merci à mes parents et grands-parents pour tout, et notamment pour la confiance et le soutien apportés ! De manière plus terre-à-terre, merci également pour le pot de thèse, parfaitement organisé ! Merci à Thomas, mon coloc' officieux, pour les discut' de soirée et son optimisme sans limite 😊.

Finalement, merci Ju', pour tout, tout et tout ! Énumérer serait trop long ...

Table des matières

Introduction	1
1 Contexte de l'étude	5
1.1 Le manganèse : généralités et occurrences	6
1.1.1 Introduction : usage du manganèse par l'Homme	6
1.1.2 Généralités	6
1.1.3 Occurrences	7
Compartiment océanique	8
Dans les sols : présence de nodules	10
Un cas particulier : les vernis du désert	11
Dans les eaux douces et les sédiments associés	13
Bilan	14
1.2 Oxyhydroxydes de manganèse	15
1.2.1 Systèmes de cristallisation et abondance relative	15
1.2.2 Les familles d'oxyde de Mn^{IV}	20
1.3 Les phyllomanganates	22
1.3.1 Structures sandwich	22
La lithiophorite	22
L'asbolane	22
1.3.2 Structures lamellaires simples	23
La chalcophanite	23
La ranciéite	23
La takanelite	23
La buserite	23
La birnessite	24
La vernadite	24
1.4 La birnessite : étude de variétés présentant un ordre tri-dimensionnel . . .	24
1.4.1 Électrochimie : usage industriel	25
1.4.2 Environnement : un minéral modèle	25
1.4.3 La birnessite : une « structure variable »	26
1.4.4 Implications pour la réactivité, sites d'adsorption.	27
1.5 Birnessite, vernadite et δ - MnO_2 : bibliographie	30

TABLE DES MATIÈRES

1.5.1	Pourquoi s'intéresser à la vernadite ?	30
	La vernadite : un minéral ubiquiste	30
1.5.2	Relation structurale entre la birnessite, la vernadite et δ -MnO ₂ . . .	31
1.5.3	Structure de la vernadite et de δ -MnO ₂	33
	Méthodes de caractérisation	33
	Différentes « variétés » de vernadite	34
	Bilan des connaissances sur la structure	34
	La vernadite : un « minéral amorphe » ?	37
1.5.4	Conclusion : que reste-t-il à comprendre ?	38
2	Méthodes de caractérisation	39
2.1	Synthèse de δ -MnO ₂	40
2.2	Caractérisation chimique	40
2.2.1	Degré d'oxydation moyen du manganèse	41
2.2.2	Analyse par ICP-AES	41
2.3	Diffraction des rayons X sur poudre	41
2.3.1	Indexation des diffractogrammes, indices de Miller	41
2.3.2	Loi de Bragg	43
2.3.3	Introduction au formalisme de diffraction	44
	Facteur de Lorentz-polarisation	45
	Facteur de structure	45
	Fonction d'interférence	46
	Autres facteur : facteur de forme	46
2.3.4	Notion de « désordre structural »	47
	Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction	47
	Interstratification – Fautes d'empilement définies	47
	Défaut d'empilement aléatoire	50
2.3.5	Encelade : une nouvelle interface graphique	51
2.3.6	Mesure de la qualité des simulations	54
2.4	Spectroscopies XANES et EXAFS	55
2.4.1	Principe de mesure	55
2.4.2	Extraction d'un spectre EXAFS	58
2.4.3	EXAFS : description du signal en R. Exemple d'application.	59
2.5	Thermogravimétrie couplée	62
3	Évolution de δ-MnO₂ en fonction du pH	65
3.1	Introduction, contexte de l'étude	66
3.2	Caractérisation chimique	66
3.3	Spectrométrie XANES	68

3.4	Spectrométrie EXAFS	70
3.4.1	Détermination de la structure du feuillet	70
	Description des références	70
	Description des échantillons	72
3.4.2	Analyse des spectres dans l'espace réciproque	72
	Variation d'amplitude	72
	Déplacement de l'oscillation à $\sim 6,8 \text{\AA}^{-1}$	74
3.4.3	Analyse des échantillons dans l'espace réel	74
	Variation de l'amplitude avec le pH	74
	Présence de manganèse interfoliaire	77
	Variation des distances interatomiques	78
3.4.4	Conclusions	78
3.5	Analyses thermogravimétriques	78
3.6	Diffraction des rayons X sur poudre	80
3.6.1	Description qualitative	80
	Région petits angles	80
	Région grands angles	80
3.6.2	Simulation des bandes hk	82
3.6.3	Évolution structurale en fonction du pH	82
	Cohérence avec les données EXAFS	85
	Détails structuraux	85
3.6.4	Simulation des réflexions basales	87
3.7	Validation du modèle structural : calculs de valence	88
4	Effet du vieillissement sur la structure de $\delta\text{-MnO}_2$	91
4.1	Introduction	92
4.2	Comparaison qualitative des diffractogrammes	92
4.2.1	Évolution entre échantillons « frais » et vieillis	92
4.2.2	Inter-comparaison des échantillons vieillis	94
4.2.3	Cas particulier : $\text{Mn}_2\text{Bi}_3\text{As}$	94
4.3	Modélisation des diffractogrammes	96
4.3.1	Modélisation des bandes de diffraction hk	96
4.3.2	Étude la zone bas angles	98
4.4	Discussion	99
4.4.1	Évolution de la structure avec le temps	99
4.4.2	« Structure » des échantillons turbostratiques selon \mathbf{c}^*	100
5	Évolution de $\delta\text{-MnO}_2$ en fonction de la température	103
5.1	Diffraction des rayons X sur poudre	104

TABLE DES MATIÈRES

5.1.1	Résultats	104
5.2	Courbes thermogravimétriques	105
5.3	Conclusions	109
6	Étude de vernadites biogéniques	111
6.1	Avant-propos, présentation des principaux résultats	112
6.2	Article : Nanocrystalline phyllomanganates produced by freshwater fungi .	114
6.2.1	Introduction	114
6.2.2	Materials and methods	114
	Preparation of biogenic manganese oxides	114
	Chemical analysis	115
	X-ray diffraction	115
	XANES and EXAFS spectroscopy	115
6.2.3	Results	115
	Chemical data	115
	X-ray diffraction	116
	Qualitative description	116
	XRD patterns simulation	117
	XANES	118
	EXAFS	121
	Qualitative comparison in k-space	121
	Qualitative comparison in R-space	122
	Single scattering simulations	123
6.2.4	Discussion	125
	Nature of interlayer manganese	125
	Quantities of interlayer species	127
	Structure of the samples and comparison to previously published models of vernadite	127
7	Mécanismes d'adsorption du zinc	129
7.1	Introduction : Coordination du zinc	130
7.2	Méthodologie employée et intérêt de l'étude	130
7.2.1	Le zinc dans l'environnement	130
7.2.2	Méthodologie	131
7.3	Informations chimiques	131
7.4	Coordination du zinc	133
	Étude qualitative	133
	Étude quantitative	135
	Détermination des distances Zn-O du zinc tétraédrique	137

Bilan	139
7.5 Diffraction des rayons X sur poudre	139
7.5.1 Description qualitative des diffractogrammes	139
7.5.2 Simulation des bandes hk	140
7.5.3 Simulation des réflexions $00l$	142
7.6 Discussion des résultats	143
7.6.1 Cohérence des données obtenues par diffraction des rayons X et par EXAFS	143
7.6.2 Évolution des particules lors de l'augmentation de la charge en zinc	
Mécanismes d'adsorption du zinc	145
Évolution de la structure du feuillet et de la quantité de manganèse interfoliaire	145
8 Mécanismes d'adsorption du nickel	147
8.1 Avant-propos, présentation des principaux résultats	148
8.2 Article : « Crystal structure of Ni-sorbed synthetic vernadite : A powder X-ray diffraction study »	150
8.2.1 Abstract	150
8.2.2 Introduction	150
8.2.3 Experimental methods	151
Synthesis of δ -MnO ₂ and Ni sorption protocol	151
Chemical analysis	151
X-ray diffraction	152
8.2.4 Results	153
Qualitative description of XRD profiles	153
Simulation of the high-angle (30 - $80^\circ 2\theta$) region	155
8.2.5 Discussion	158
Composition of the interlayer	158
Ni sorption mechanism	163
Comparison to structure models previously reported for δ -MnO ₂	163
8.2.6 Acknowledgments	165
9 H-R.M.O. : un analogue nanocristallin de la ranciéite ?	167
9.1 H-R.M.O. : un proche parent de la ranciéite ?	168
9.2 Structure de la ranciéite	169
9.3 Discussion et conclusions	172
Conclusions générales et perspectives	173
Références bibliographiques	179

TABLE DES MATIÈRES

A	Protocole de titrage du degré d'oxydation moyen du manganèse	205
B	Estimation de la quantité de Mn^{3+} contenue dans le feuillet	209

Introduction

La vernadite est un minéral appartenant à la famille des phyllomanganates. Sa structure est composée de feuillets empilés dont les « briques élémentaires » sont des octaèdres MnO_6^{8-} partageant leurs arêtes. L'empilement des feuillets est dit « turbostratique » (rotations et/ou translations aléatoires entre deux feuillets successifs).

Dans les feuillets, la présence de cations hétérovalents ainsi que de lacunes foliaires induit un déficit de charge responsable de la forte réactivité de ce minéral vis-à-vis de nombreux polluants, dont les éléments trace métalliques. La présence de cations hétérovalents génère également un potentiel redox qui est à l'origine de la capacité de la vernadite à oxyder des métaux, et ainsi à modifier leur mobilité, ainsi qu'à intervenir dans les réactions de dégradation de composés organiques. Cette réactivité est renforcée par la taille typiquement nanométrique de la vernadite, qui induit une augmentation de la surface d'échange avec le milieu environnant.

Conséquence de sa forte réactivité et de son caractère ubiquiste dans l'Environnement, la vernadite contrôle, au moins pour partie, la distribution de nombreux métaux, comme par exemple le nickel dans les nodules ferro-manganifères présents au fond des océans, ou le zinc dans les zones marécageuses.

Ce minéral a également de potentielles applications en contexte industriel : il a par exemple été montré qu'il peut participer au filtrage des eaux usées ou à l'immobilisation des radionucléides tels que l'uranyle, le plutonium ou le césium. Finalement, dans le domaine de l'électrochimie, la vernadite est actuellement testée comme cathode pour les piles au lithium.

Malgré son importance dans le cycle géochimique des éléments et ses potentiels applications industrielles, la structure de ce minéral reste cependant mal connue. Or sa structure, et spécialement celle de son feuillet, va conditionner la réactivité de ce minéral. Dans le cas où le déficit de charge provient essentiellement de la présence de cations hétérovalents dans le feuillet, alors le déficit de charge sera compensé par des cations alcalins et/ou alcalino-terreux. Dans le cas où le déficit de charge provient de lacunes dans le feuillet, la compensation de charge pourra également être assurée par des espèces polyvalentes telles que des métaux. La quantification des proportions relatives de ces deux origines de

charge foliaire est donc nécessaire pour appréhender les capacités d'échange cationique et la capacité oxydante de ce minéral.

La méconnaissance structurale est liée au caractère nanocristallin et turbostratique de la vernadite, qui engendre des diffractogrammes aux raies $00l$ extrêmement mal définies et l'absence de réflexions hkl , seules des bandes de diffraction hk subsistant. De ce fait, il a longtemps été considéré qu'aucune information structurale ne pouvait être obtenue sur ce minéral, voire considéré que la structure était « amorphe ».

Cependant, avec l'avènement des techniques utilisant le rayonnement synchrotron, dont notamment l'EXAFS, il a été montré que ces structures possèdent un ordre bidimensionnel dans le plan des feuillets, et des informations structurales sur l'environnement local du manganèse ont pu être obtenues.

De plus, la simulation des bandes de diffraction hk permet d'obtenir des informations sur la structure de ces composés extrêmement mal cristallisés, ce qui ouvre la voie à l'étude approfondie de ce minéral. Cependant, la nécessité d'utiliser une méthodologie spécifique ainsi que la nécessité de coupler les techniques analytiques afin de contraindre les modèles font que le nombre de caractérisations structurales complètes de la vernadite reste encore très faible.

Ce mémoire, réalisé au sein de l'équipe « Minéralogie et Environnements » au Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique (Grenoble) est composé de neuf chapitres qui développent, outre une introduction générale, trois principaux d'axes d'étude de la vernadite et de son analogue synthétique (δ -MnO₂).

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la structure de son analogue synthétique, δ -MnO₂, et nous étudierons l'évolution de sa structure en réponse à différents types de contraintes qu'elle pourrait subir dans l'Environnement. Une attention particulière sera donc portée sur son évolution en fonction du pH du milieu, puis en fonction du temps, *via* l'étude comparative de la structure d'échantillons fraîchement préparés et de la structure des mêmes échantillons après environ quatre années de vieillissement. Finalement, nous montrerons que la structure de δ -MnO₂ évolue fortement avec la température.

Dans un deuxième temps, nous étudierons la structure de cristaux de vernadite produits par trois souches de champignons, dont deux appartiennent à l'ordre Pleosporales et une à l'ordre Hypocreales. Cette étude aura pour but de caractériser la structure des cristaux afin de comprendre l'origine structurale de leur très grande réactivité envers des cations tels que le baryum, le cuivre, le nickel ou le cobalt, par exemple, documentée dans la littérature. Cette caractérisation permettra également de comparer les structures de la vernadite et de δ -MnO₂, afin de confirmer si les résultats d'études structurales opérées sur ce dernier sont transférables à la vernadite, et donc potentiellement utilisables pour la compréhension du rôle de la vernadite dans le cycle géochimique des éléments trace.

Finalement, nous étudierons l'adsorption du nickel et du zinc à la surface de δ -MnO₂ afin de comprendre les mécanismes structuraux mis en jeu lors de l'adsorption, et notamment les sites d'adsorption, qui seront responsables de la stabilité des complexes formés. Cette étude permettra également de servir de modèle pour mieux appréhender, et ainsi modéliser, la réactivité des deux cations divalents que sont le zinc et le nickel envers les phyllomanganates nanocristallins désordonnés.

L'ensemble des résultats obtenus sera finalement synthétisé dans un court chapitre de conclusion, qui décrira également les perspectives d'étude futures.

Contexte de l'étude

Sommaire

1.1	Le manganèse : généralités et occurrences	6
1.1.1	Introduction : usage du manganèse par l'Homme	6
1.1.2	Généralités	6
1.1.3	Occurrences	7
1.2	Oxyhydroxydes de manganèse	15
1.2.1	Systèmes de cristallisation et abondance relative	15
1.2.2	Les familles d'oxyde de Mn ^{IV}	20
1.3	Les phyllomanganates	22
1.3.1	Structures sandwich	22
1.3.2	Structures lamellaires simples	23
1.4	La birnessite : étude de variétés présentant un ordre tri-di- mensionnel	24
1.4.1	Électrochimie : usage industriel	25
1.4.2	Environnement : un minéral modèle	25
1.4.3	La birnessite : une « structure variable »	26
1.4.4	Implications pour la réactivité, sites d'adsorption.	27
1.5	Birnessite, vernadite et δ-MnO₂ : bibliographie	30
1.5.1	Pourquoi s'intéresser à la vernadite?	30
1.5.2	Relation structurale entre la birnessite, la vernadite et δ-MnO ₂	31
1.5.3	Structure de la vernadite et de δ-MnO ₂	33
1.5.4	Conclusion : que reste-t-il à comprendre?	38

1.1 Le manganèse : généralités et occurrences

1.1.1 Introduction : usage du manganèse par l'Homme

Le manganèse (Mn) est un élément chimique lié à l'histoire de l'Homme. On retrouve par exemple des traces d'utilisations d'oxydes de manganèse dès la préhistoire, période à laquelle il était le principal composant des pigments noirs utilisés dans les peintures rupestres. On peut par exemple citer l'exemple de la grotte de Pech Merle ou de la grotte de Lascaux, dont une peinture est présentée dans la Fig. 1.1 (Guineau *et al.*, 2001; Vignaud *et al.*, 2006).



Fig. 1.1 – Une des peintures rupestres de la grotte de Lascaux. La couleur rouge était obtenue grâce à des oxydes de fer, alors que la couleur noire était produite par des oxydes de manganèse.

Plus tard, les oxydes de manganèse ont été utilisés, toujours comme colorant, mais aussi comme décolorant du verre, par les Égyptiens et les Romains (Tite *et al.*, 2007; Sabbatini *et al.*, 2000). Cet usage s'est propagé jusqu'aux temps modernes. Cependant, il faudra attendre 1774 pour que Carl Wilhelm Scheele le reconnaisse comme un élément (Scheele, 1774) et que son collègue Johan Gottlieb Gahn parvienne à l'isoler. Le manganèse était alors obtenu en chauffant dans un creuset un mélange de dioxyde de manganèse et de charbon. Le carbone réduisait l'oxyde et, dans le fond du creuset, des petites sphères contenant du manganèse métal étaient obtenues. De nos jours, le manganèse est principalement utilisé en alliage avec le fer par l'industrie de l'acier, mais est également employé, par exemple, dans l'industrie du cuivre ou de l'aluminium pour réduire la corrosion, dans les batteries et les piles, comme colorant dans les céramiques, ou dans l'industrie chimique sous la forme de permanganate (Gerber *et al.*, 2002).

1.1.2 Généralités

De numéro atomique 25 et d'une masse atomique de $54,938 \text{ g.mol}^{-1}$, le manganèse est le 12^{ième} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, avec une concentration

moyenne de ~716 ppm (Wedepohl, 1995). Son degré d'oxydation peut varier de 0 à +7 ; les degrés d'oxydation +1 et +6 sont très peu fréquents, mais ont déjà été observés (Noginov *et al.*, 1999; Ikeya et Itoh, 1969; Palenik, 1967). Le Mn^{V} est également rare, mais est sujet à plus d'attention, car sa configuration électronique particulière, en $3d^2$, présente de l'intérêt comme analogue du Cr^{4+} dans l'étude de la réponse laser de ces configurations électroniques (Atanasov *et al.*, 1996; Kingsley *et al.*, 1965; Riedener *et al.*, 2000). Il semblerait également que du Mn^{V} puisse être présent dans l'odontolite, utilisée comme pierre semi-précieuse au moyen-âge (Reiche et Chalmin, 2008). Le manganèse divalent est considéré comme la forme la plus stable mais, dans l'environnement, il est rapidement oxydé et forme des oxydes de manganèse mixte $\text{Mn}^{\text{III, IV}}$. Cette transformation est probablement contrôlée par le vivant (principalement bactéries et champignons), qui accélère de plusieurs ordres de grandeur la vitesse d'oxydation par rapport à une oxydation abiotique (Tebo *et al.*, 2004, 2005).

Le manganèse est un élément essentiel à la croissance et au développement des plantes, qui l'assimilent depuis le sol lorsqu'il est sous la forme Mn^{2+} ; en revanche, le Mn^{4+} est pratiquement indisponible pour la plante. Il a par exemple été montré qu'une carence en Mn^{2+} dans des plants de tournesol (*H. annuus*), de tabac (*N. tabacum*) ou de triticale (*x Tricosecale*) induisait un arrêt de la croissance, un jaunissement de certaines parties des feuilles et l'apparition de nécroses dans des plants de culture. De même, le manganèse est un élément essentiel aux bactéries, qui peuvent l'utiliser dans de nombreux mécanismes vitaux, comme montré dans la revue bibliographique de Jakubovics et Jenkinson (2001). De façon intéressante, certaines bactéries semblent n'avoir aucune dépendance au fer, comme par exemple *Borrelia burgdorferi*, responsable de la maladie de Lyme, qui a substitué le manganèse au fer pour l'ensemble de ses besoins vitaux (Posey et Gherardini, 2000).

Le manganèse est abondant dans l'environnement et la nourriture de l'Homme, ce qui induit une consommation moyenne par personne de 5 mg.kg^{-1} . Il joue le rôle d'antioxydant dans plusieurs types de cellules, dont les neurones, dans le système nerveux central. De fait, une carence sévère en manganèse peut induire des problèmes de santé graves, tels que des dysfonctionnements du système lipidique, une mauvaise croissance des os, ou de l'épilepsie. Au contraire, une présence anormalement élevée de manganèse dans le corps humain peut entraîner des problèmes de neurotoxicité qui induisent des problèmes moteurs graves ou, potentiellement, un développement de syndromes Parkinsoniens (Jankovic, 2005; Normandin et Hazell, 2002; Rodier, 1955; Reaney *et al.*, 2006).

1.1.3 Occurrences

Le but de cette section n'est pas de procurer un inventaire global des modes et lieux d'occurrence du manganèse dans l'environnement, mais plutôt de cibler quelques formes d'occurrence, afin de mettre en évidence l'importance de l'étude du manganèse dans l'en-

vironnement, et notamment sa relation complexe avec les éléments trace, tels que les métaux lourds.

Compartiment océanique

Il est admis dans la littérature que les nodules océaniques, présentés dans la Fig. 1.2, ont été observés pour la première fois par l'équipage du navire scientifique H.M.S. Challenger en 1873 (Murray et Renard, 1891), même si la première observation, extrêmement mal documentée dans la littérature, aurait été faite dans la mer de Kara, en 1868, par une équipe russe (Baturin, 2000).

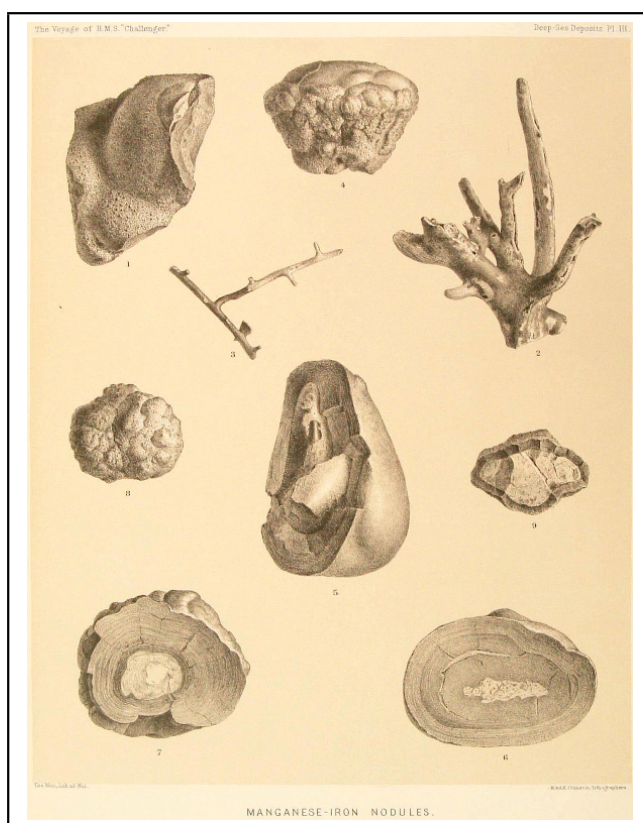


Fig. 1.2 – Planche descriptive des nodules océaniques. Extrait de Murray et Renard (1891)

Murray et Renard (1891) décriront ces nodules comme extrêmement abondants, et en donneront une composition chimique relativement fine, remarquant notamment l'association entre le manganèse et le fer :

“The hydrates of manganese along with ferric hydrate are among the most widely distributed bodies in marine deposits [...]. [...] we have often had occasion to point out the presence of these oxides [...] as thin or thick coatings on shells, Corals, sharks' teeth, bones and fragments of rocks. [...] It may be said that manganese in this form exists in all deep-sea deposits [...].”

Comme observé par l'équipe du H.M.S. Challenger, ce sont donc des concrétions que l'on trouve dans tous les fonds océaniques (Crerar et Barnes, 1974). Ils sont composés de

couches concentriques, mais non régulières, d'oxydes de fer et de manganèse en proportions variables, qui peuvent être initialement déposées autour d'un noyau de nucléation dont la nature est extrêmement variable. A titre d'exemple, le nodule 5 (au centre) de la Fig. 1.2 a nucléé autour d'une dent de *Charcarodon*, mais d'autres matières organiques, minéraux ou fragments volcaniques sont autant de noyaux de nucléation possibles (Burns et Burns, 1977; Margolis et Burns, 1976). La taille de ces nodules peut varier de l'échelle microscopique à plusieurs dizaines de centimètres (Crerar et Barnes, 1974).

Notons finalement que la croissance de ces nodules se fait par oxydation de Mn^{2+} , avec des vitesses qui peuvent atteindre 0,1 mm par millier d'années (Ku et Glasby, 1972). La source de manganèse nécessaire à la formation provient probablement du volcanisme sous-marin (Bonatti et Nayudu, 1965) ou de l'altération des roches continentales ignées (Goldberg et Arrhenius, 1958).

Ces nodules ont trois principaux modes de genèse : les phénomènes diagénétiques, hydrogénétiques et hydrothermaux (Halbach, 1986).

Le processus diagénétique implique une croissance à l'interface entre l'eau et les sédiments. Dans la mer Baltique, par exemple, l'alternance entre « couches » riches en manganèse et « couches » riches en fer est corrélée à la variation saisonnière : en été, les eaux du fond de la mer développent une anoxie qui entraîne une remobilisation du manganèse et du fer depuis les sédiments, et une migration vers les concrétions. Au début du cycle, le flux de manganèse est dominant, car le potentiel redox du couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ est supérieur à celui du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Plus tard dans le cycle, le flux de fer deviendrait supérieur à celui du manganèse à cause d'une dissolution partielle du manganèse déposé dans les concrétions (Marcus *et al.*, 2004). De par ce mode de développement, le taux de croissance n'est pas homogène à l'échelle des nodules, la partie en contact avec le sédiment croissant nettement plus vite que la partie en contact avec la colonne d'eau (Moore *et al.*, 1981) .

Le processus hydrogénétique, qui est le processus dominant dans la formation des nodules, implique une précipitation de colloïdes directement depuis l'eau environnante. Selon Koschinsky et Halbach (1995), le mécanisme se fait en trois phases. A l'état initial, le manganèse est présent dans de l'eau pauvrement oxygénée sous forme de Mn^{2+} libre (Klinkhammer et Bender, 1980). Puis, par exemple par le biais de phénomènes turbulents, il entre en contact avec une zone mieux oxygénée dans laquelle il est oxydé et forme des colloïdes. Dans un troisième temps, ces colloïdes précipitent et contribuent à grossir les nodules, ce qui explique qu'on puisse les retrouver sur des fonds océaniques pauvres en sédiments, car ils n'en ont pas besoin pour croître.

Les nodules hydrothermaux se forment lorsque des fluides hydrothermaux, circulant dans des fractures de zones volcaniquement actives, remontent dans la croûte et rencontrent l'eau océanique (Glasby *et al.*, 1997). Les différences avec le processus hy-

drogénétique se manifestent principalement dans la vitesse de croissance, entre 2 et 10 fois plus rapide pour les nodules hydrothermaux, ainsi que dans les quantités et nature de métaux trace associés (Kuhn *et al.*, 1998). En particulier, les nodules d'origine hydrothermale porteront une signature de Ce appauvrie par rapport aux nodules hydrogénétiques.

L'importance des processus biologiques dans la formation des nodules océaniques est une hypothèse qui reste controversée. En effet, même si il a été montré depuis longtemps que des micro-organismes peuvent précipiter des oxydes de manganèse (Thiel, 1925) et que l'on a identifié des souches bactériennes vivant dans l'eau de mer capables d'oxyder directement le Mn^{II} en Mn^{IV} (Mandernack *et al.*, 1995), leur importance dans le mécanisme de formation des nodules n'est pas totalement claire. Selon la discussion conduite par Crerar et Barnes (1974), il est clair que les bactéries jouent un rôle, qui peut être prédominant, dans la croissance des nodules. Cependant, Glasby et Hodgson (1971), qui ont étudié la composition de nodules océaniques récoltés dans le nord-ouest de l'océan indien, n'ont trouvé aucun indice qui puisse permettre de penser que les bactéries aient joué un rôle dans la précipitation de ces objets. Il est donc probable que l'action biologique ne soit pas homogène à l'échelle des océans et qu'elle joue un rôle qui peut aller d'inexistant à prépondérant.

La densité de travaux effectués sur ces nodules s'explique par leur intérêt économique : en effet, ces concrétions, qui couvrent une surface conséquente des planchers océaniques (jusqu'à 10-30% du plancher Pacifique, selon Menard et Shipek (1958)), renferment des concentrations importantes d'éléments trace, et notamment de métaux, ce qui en fait potentiellement des gisements exploitables. En effet, il a été montré que ces nodules sont enrichis entre autre en cadmium (Cd), cérium (Ce), cobalt (Co), cuivre (Cu) ou nickel (Ni), et que certains métaux sont associés spécifiquement avec le manganèse, comme Cd, Co ou Ni, la concentration de ce dernier pouvant atteindre plusieurs pourcents (Aplin et Cronan, 1985; Piper, 1974; Willis et Ahrens, 1962).

Notons finalement que Krauskopf (1956), testant l'adsorption de 13 métaux traces sur différents minéraux (oxydes de fer de de manganèse, apatite, argiles, ...) dans de l'eau de mer, a observé que le Co, le tungstène (W), et chrome(VI) (Cr^{VI}) présentent une très forte affinité spécifique pour les oxydes de manganèse ; il est donc possible que les nodules présentent eux aussi un enrichissement en Co, W et Cr^{VI} .

Dans les sols : présence de nodules

Dans les sols, le manganèse est présent sous la forme d'oxydes individualisés et d'encroûtement sur d'autres particules minérales (Post, 1999). Mais dans cette section, une attention particulière sera portée à une forme bien documentée dans la littérature : les nodules. En effet, tout comme dans les océans, des nodules de manganèse, ou ferro-manganifères, observés pour la première fois au début du siècle (Thresh, 1902), sont présents

dans de très nombreux sols de composition et de nature variées (Gasparatos *et al.*, 2005; Manceau *et al.*, 2003; Neaman *et al.*, 2004; Palumbo *et al.*, 2001; Tan *et al.*, 2006).

Ils sont composés de sol et/ou de sédiments cimentés par des oxydes de fer et de manganèse. Cette structuration forme des particules très résistantes et leur donne une forme sphérique (Gasparatos *et al.*, 2005; Thresh, 1902). Le contenu relatif en manganèse et en fer de ces nodules est relié à leur position dans le profil de sol, à la couleur, la forme ou la dureté (Sullivan et Koppi, 1992; Zhang et Karathanasis, 1997). Cela s'expliquerait par le fait que la formation de ces nodules est conditionnée par les processus de lessivage des sols : en effet, le manganèse est plus mobile que le fer et est donc redistribué dans les sols par le lessivage, lui-même conditionné par la topographie (McDaniel *et al.*, 1992).

La précipitation de ces nodules se fait probablement dans les pores du sol, lorsque l'environnement passe d'un état réducteur (où le fer et le manganèse sont mobiles) à un état oxydant, où ces deux éléments précipitent sous forme d'oxydes. La croissance des nodules se fait par répétition de ce phénomène (Palumbo *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2002). De par leur mode de croissance, les teneurs relatives en fer et manganèse sont extrêmement variables (Palumbo *et al.*, 2001). Tout comme pour les nodules océaniques, le vivant pourrait participer à la formation de ces nodules (Palumbo *et al.*, 2001). Notons finalement que des structures extrêmement proches des nodules, appelées concrétions, sont également présentes dans les sols. La principale différence semble résider dans l'organisation interne de ces structures : en effet, les concrétions présentent une forte symétrie interne, organisée autour d'un point, d'une ligne ou d'un axe, alors que les nodules ne présentent pas de structure interne évidente (Soil survey division staff, 1993).

Ces nodules possèdent, tout comme les nodules océaniques, une forte affinité pour les éléments trace et les métaux, ce qui rend leur étude importante pour comprendre le cycle géochimique des éléments trace dans le sol. Il est de plus nécessaire de bien comprendre comment les oxydes de manganèse interagissent avec les éléments trace car, dans ces nodules, Ba, Ce, Co, Ni, Cd ou Cu, par exemple, sont spécifiquement associés avec le manganèse (Bellanca *et al.*, 1996; Liu *et al.*, 2002; Manceau *et al.*, 2003; Neaman *et al.*, 2004).

Un cas particulier : les vernis du désert

La première observation d'encroutement de roches par une sorte de « vernis » sombre a été faite par De Humboldt et Bonpland (1829) à la page 19 de son 5^{ième} volume. Il décrit la formation de ces croûtes lorsque des granites sont lessivés :

“[...] wherever the Oroonko [...] washes the granitic rocks, they become smooth, black, and as if coated with black-lead. [...] The crust is 0.3 a line of thickness [...] What is this brownish black crust, which gives these rocks

[...] the appearance of meteoric stones? [...] the black crust is composed [...] of oxyd of iron and manganese.”

Peu de temps après, Charles Darwin fera la même observation (Darwin, 1845) :

“[...] the syenitic rocks are coated by a black substance [...] of extreme thinness; and [...] it was found to consist of the oxides of manganese and iron.”

Ces observations seront confirmées et affinées avec le temps, et il apparait donc que les « vernis du désert » (Fig. 1.3) sont de fines couches sombres composées d'oxydes de fer et de manganèse, associés à des argiles, qui « enrobent » des roches exposées à la surface (Potter et Rossman, 1979b).



Fig. 1.3 – Pétroglyphe sur un vernis du désert. Photographie prise dans la « Valley of Fire », près de Las Vegas, Nevada, États-Unis d'Amérique. Échelle approximative : 1 mètre. Crédit photographique : Stan Shebs.

Ils sont ubiquistes dans les déserts, ce qui leur a valu leur nom, qui est cependant erroné. En effet, et comme résumé par Dorn *et al.* (1992) ils ont été observés dans des déserts chauds, mais aussi côtiers, en arctique et antarctique, dans des milieux humides, des grottes et des sources, et dans les milieux d'altération alpins. Leur vitesse de croissance est relativement lente, de l'ordre de 1 à 15 μm par millier d'années.

La formation de ces vernis se fait probablement par apport atmosphérique. Thiagarajan et Aeolus Lee (2004) supposent que pour former ces vernis, à l'origine, du fer, du manganèse et des éléments trace sont présents dans des gouttelettes d'eau de pluie (ou de brouillard) ayant nucléé autour d'un aérosol (poussière). Lorsque ces gouttes entrent en contact avec une surface rocheuse, les hydroxydes de fer et de manganèse précipitent, alors que les particules poussiéreuses sont évacuées avec le reste de gouttelette par la pluie ou le vent. De fait, la croissance de ces vernis se fait par un processus répété de dépôt humide / séchage et, une fois déposés, les oxydes de manganèse subissent un processus de diagénèse, ce qui en fait de véritables sédiments, et non une simple patine (Garvie *et al.*, 2008). Le

processus de précipitation pourrait être le résultat d'une action biologique, comme suggéré par Dorn et Oberlander (1981).

La compréhension de la formation et de la structure de ces composés a plusieurs applications. La formation de ces vernis se faisant au contact de l'air et par interaction avec les particules présentes dans l'atmosphère, l'étude de ces vernis pourrait apporter des informations sur le paléoclimat de la Terre (Dorn, 1991). De par ses grandes capacités d'adsorption de certains métaux (Dorn, 1991; Fleisher *et al.*, 1999), ces vernis pourraient également constituer un intéressant indicateur de l'évolution de la qualité de l'air, et pourraient intervenir dans le cycle géochimique de ces éléments. Finalement, de telles structures semblent être présentes sur Mars, et leur étude pourrait permettre de reconstruire une partie du climat passé de cette planète, ainsi que mettre en évidence s'il y a eu une activité biologique sur Mars, car de l'ADN aurait pu être piégé dans ces structures (Perry et Sephton, 2006).

Dans les eaux douces et les sédiments associés

Tout comme les océans et les sols, les eaux douces renferment des nodules, qui peuvent atteindre une taille conséquente, comme montré par Asikainen et Werle (2007) dans une étude conduite dans le second lac du Connecticut. Ces auteurs, dans leur revue bibliographique, rappellent que, ici encore, la taille des nodules et le ratio Fe/Mn sont fortement variables, mais que ces nodules renferment des quantités conséquentes d'éléments trace.

Dans cette section, une attention particulière sera portée aux « manganese coatings », qui sont de fines couches d'oxydes de manganèse qui se forment sur des surfaces immergées en eau douce, telles que des fragments de roches ou des galets de lit de rivières. La formation de ces oxydes reste peu étudiée, mais le vivant est très probablement impliqué dans le processus de précipitation qui conduit à ces concrétions (Buckley, 1989; Cerling et Turner, 1982; Tani *et al.*, 2003). Ces concrétions jouent un rôle prédominant dans l'absorption d'éléments trace contenus dans l'eau. Il a par exemple été démontré dans deux études de cas que ces oxydes sont plus efficaces que la matière organique ou les oxydes d'aluminium, qui sont les deux autres principaux puits d'éléments trace dans les sédiments, pour adsorber le cadmium et le plomb (Dong *et al.*, 2002, 2003).

Dans l'eau douce (cours d'eau et lacs), le manganèse existe sous forme dissoute et particulaire.

Les concentrations en manganèse dissous semblent avoisiner les 0-200 $\mu\text{g.L}^{-1}$: des valeurs de l'ordre de 0-180 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 5-150 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 5-110 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 5-100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ont par exemple été reportées pour, respectivement, des rivières aux États-Unis d'Amérique, au Canada, dans la rivière Wear (Royaume-Uni) et dans les lacs Shinji et Nakaumi (Japon) (Durum et Haffty, 1961; Headley *et al.*, 2005; Neal *et al.*, 2000; Okumura *et al.*, 2002). Des oxydes de

manganèse peuvent également se trouver en suspension dans la colonne d'eau. Suivant la taille des particules qu'ils forment, on parlera de manganèse particulaire (fraction retenue par un filtre de $0,45\ \mu\text{m}$), de grand colloïde (passant à travers un filtre de $0,45\ \mu\text{m}$ mais retenu par un filtre de $0,3\ \mu\text{m}$), et de colloïde « trace » (taille comprise entre $0,3\ \mu\text{m}$ et $1\ \text{nm}$) (Rässler *et al.*, 1998). Dans la suite de ce travail, le « manganèse particulaire » pourra référer indifféremment à l'une de ces fractions. Ces particules sont observées dans les zones oxygénées des colonnes d'eau, alors qu'elles sont absentes ou très peu abondantes dans les zones anoxiques (Delfino et Lee, 1968; Lienemann *et al.*, 1997). Ces observations sont cohérentes avec une formation par oxydation du Mn^{II} , qui est thermodynamiquement instable en zone oxygénée (Waite *et al.*, 1988). Le processus de croissance de ces particules ne peut cependant pas être uniquement dû à la simple oxydation abiotique de Mn^{II} en Mn^{III} , IV , trop lente pour expliquer la taille et l'abondance du manganèse particulaire dans les colonnes d'eau, comme montré par des expériences en laboratoire (Delfino et Lee, 1968). Deux hypothèses sont donc possibles : la première n'envisage que l'action de phénomènes physiques et propose que le processus s'initie par l'oxydation d'un peu de Mn^{II} qui forme des noyaux de nucléation sur lesquels viennent s'absorber puis s'oxyder les ions Mn^{2+} contenus en solution (Delfino et Lee, 1968). La deuxième hypothèse suppose une action biologique, et spécifiquement des bactéries capables d'oxyder le manganèse. L'hypothèse biologique semble la plus probable, car il existe de nombreuses bactéries capables d'oxyder le Mn^{II} et de former des oxydes de Mn^{IV} , comme le montre les revues bibliographiques conduites par Ghiorse (1984), puis Tebo *et al.* (2004). Cette hypothèse est d'autant plus probable que Lienemann *et al.* (1997) a pu observer dans une colonne d'eau douce des bactéries, recouvertes d'une « croûte » d'oxyde de manganèse, dont la taille est compatible avec le manganèse particulaire. Notons finalement que même si l'hypothèse biologique n'avait pas été avancée par Delfino et Lee (1968), leur étude avait tout de même montré une association entre oxyde de fer et de manganèse et des débris alguaires.

Bilan

Le manganèse, sous ses formes cristallisées, joue un rôle important dans le cycle géochimique des éléments, et notamment des éléments trace métalliques. La compréhension des mécanismes d'interaction entre les oxydes de manganèse et l'environnement est donc fondamentale si l'on veut comprendre pourquoi ces interactions sont si fortes, modéliser ce comportement et ainsi pouvoir anticiper le cycle géochimique des éléments trace métalliques. Cependant, les oxydes de manganèse sont extrêmement nombreux et leurs structures variées. Il est probable que l'interaction entre éléments trace et oxydes de manganèse soit conditionnée par la structure de ces oxydes, et il donc important de la connaître finement.

1.2 Oxyhydroxydes de manganèse

1.2.1 Systèmes de cristallisation et abondance relative

Comme décrit dans la section précédente, le manganèse, sous forme d'oxydes, joue un rôle important dans le cycle géochimique des éléments trace, et notamment métalliques, à la surface de la Terre. Cependant, le manganèse cristallise dans une grande variété de systèmes, et forme donc une grande variété d'(oxyhydr-)oxydes de $\text{Mn}^{\text{II, III, IV}}$, que l'on nommera par la suite simplement oxydes. Les mécanismes d'interaction entre les oxydes de manganèse et les éléments trace se passant à l'échelle atomique, il est important de connaître précisément la structure cristallographique des oxydes avec pour objectif de comprendre, d'appréhender et de pouvoir anticiper (et donc également modéliser) les mécanismes d'interaction.

Même si le manganèse peut adopter différentes coordinations (Strobel *et al.*, 2004; Pellicer-Porres *et al.*, 2007), dans l'ensemble des structures des oxyhydroxydes de manganèse rencontrés dans ce manuscrit, le manganèse est coordonné de façon octaédrique à six atomes d'oxygène (qui peut être sous forme O^{2-} , OH^- ou H_2O). Ce « motif » de base des structures est représenté dans la Fig. 1.4.

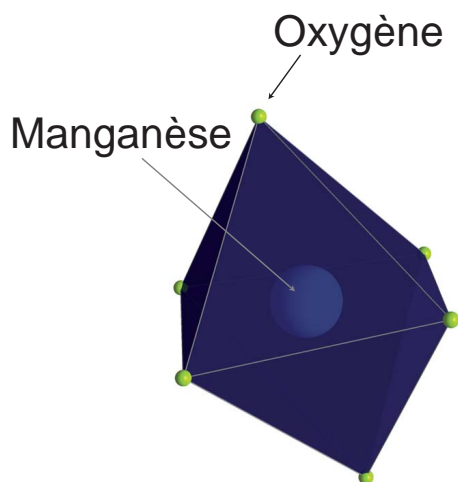


Fig. 1.4 – Représentation d'un octaèdre de coordination du manganèse. L'atome de manganèse (sphère blanche) est au centre, et coordonné à six atomes d'oxygène (sphères vertes) qui forment les sommets d'un octaèdre (en bleu).

Il existe trois principaux types d'oxydes de manganèse :

- ① **Les structures compactes.** Ce groupe, de taille restreinte, n'est constitué que des minéraux compris dans la Table 1.1.

La formation des minéraux de ce groupe n'a lieu que dans des conditions hydrothermales et/ou métamorphiques particulières et impliquent souvent la remobilisation de minéraux manganifères préexistants, comme résumé dans les fiches du « Handbook Of Mineralogy » (Anthony *et al.*, 1997).

Nom	Formule structurale	Structure	Fiche ICDD
Akhtenskite	MnO_2	$P6_3/mmc$	30-820
Bixbyite	Mn_2O_3	$Ia3$ et $Pcab$	7-230, 24-508C
Groutite	$\text{MnO}(\text{OH})$, (Mn, Sb)	$Pbnm$	24-713C, 12-733, 20-108
Hausmannite	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	$I4_1/amd$	24-734
Manganite	$\text{MnO}(\text{OH})$	$P2_1/c$	41-1379
Manganosite	MnO	$Fm3m$	7-230i

Tab. 1.1 – Nom, formule chimique, structure et groupe d'espace des minéraux à structure compacte. Librement adapté de Gaillot (2002).

② **Les tectomanganates.** Les tectomanganates sont également appelés « structures tunnel » ou « octahedral molecular sieves » (Shen *et al.*, 1993), car les octaèdres de manganèse qui les composent forment des cavités tunnel, comme schématisé dans la Fig. 1.5.

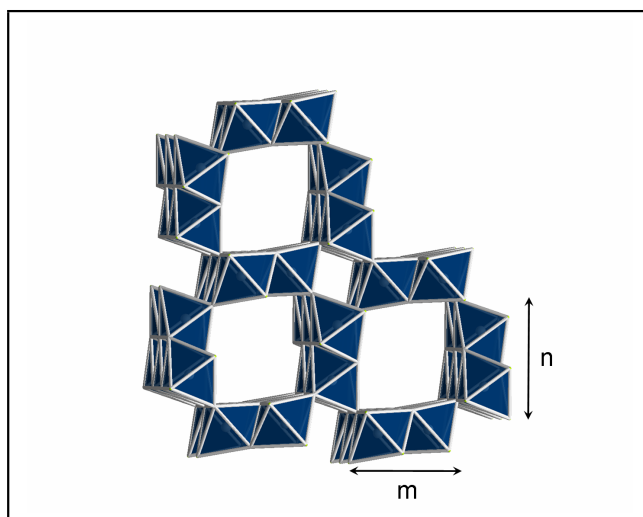


Fig. 1.5 – Représentation symbolique d'un tectomanganate. La taille des tunnels est de $n \times m$ octaèdres. Espèces possiblement présentes dans les cavités volontairement omises.

L'espace des cavités, défini par le nombre d'octaèdres les formant, est de taille variable. Il existe une grande variété de combinaisons de tailles de tunnel, comme résumé dans la Table 1.2, mais seuls la pyrolusite et la ramsdellite sont stœchiométriques (formule structurale : MnO_2).

Ce type de structure peut être synthétisé soit directement, en conditions hydrothermales, soit à partir d'un précurseur lamellaire (Brock *et al.*, 1998; DeGuzman *et al.*, 1994). Dans le cas d'une synthèse à partir d'un précurseur lamellaire, un agent directeur (par exemple un ion monovalent ou divalent), qui va conditionner la taille des cavités, est inséré dans le lamellaire qui est ensuite soumis à un traitement hydrothermal (Feng *et al.*, 1998). Les tectomanganates trouvent de nombreuses applications, dont l'usage en tant que tamis moléculaire, en tant que cathode dans les batteries au lithium, ou bien encore comme catalyseur (Cao et Suib, 1994; Koksang

et al., 1996; Shen *et al.*, 1993).

Nom	Formule structurale	Structure	Taille des cavités (m × n)
Pyrolusite	MnO ₂	$P4_2/mn2$	1 × 1
Ramsdellite	MnO ₂	$Pbnm$	1 × 2
Nsutite	[Mn ^{II} , Mn ^{III} , Mn ^{IV}](O, OH) ₂	Hexagonal (n.d.)	1 × 1 1 × 2
LiMn ₂ O ₄		$Fd3m$	1 × 3
Hollandite	(R) ₂ [Mn ₈]O ₁₆ · xH ₂ O avec R = Ba, K, Na, NH ₄	$I4/m$ ou $I2/m$	2 × 2
Romanechite (Psilomelane)	(R) ₂ [Mn ₅]O ₁₀ · xH ₂ O avec R = Ba, K, Na	$A2m$	2 × 3
RUB-7	(R) ₂ [Mn ₆]O ₁₂ · xH ₂ O avec R = Rb, K, Na	$C2/m$	2 × 4
Rb _{0.27} MnO ₂	(Rb) ₄ [Mn ₇]O ₁₄	$A2/m$	2 × 5
Todorokite	(R)[Mn ₆]O ₁₈ · xH ₂ O avec R = Na, K, métaux divalents	$P2/m$	3 × 3
Woodruffite	Zn _{1/2} ²⁺ (Mn _{1-x} ⁴⁺ Mn _x ³⁺)O ₂ · yH ₂ O avec x ~ 0,4 et y ~ 0,7	$C2/m$	3 × 4

Tab. 1.2 – Nom, formule chimique, structure et taille des cavités des principaux minéraux et minéraux synthétiques à structure tunnel. Librement adapté de Feng *et al.* (1999) et complété de Post *et al.* (2003)

③ **Les phyllomanganates.** Les phyllomanganates, parfois nommés « manganates » (Feitknecht, 1945; Kuma *et al.*, 1994) ou « octahedral lamellar manganese oxides » (Suib, 1998) sont des structures lamellaires, formées de feuillets d’octaèdres de manganèse partageant leurs faces, empilés selon l’axe c^* et séparés les uns des autres par un espace interfoliaire dans lequel s’insèrent des éléments tels que des molécules d’eau ou des cations de degré d’oxydation variable.

Dans ce grand groupe, deux familles sont identifiables et très schématiquement représentées dans la Fig. 1.6. Une première famille comprend les oxydes dont le seul cation des feuillets est le manganèse. On peut notamment citer la chalcophanite (contenant du Zn, localisé au-dessus ou en-dessous de lacunes dans le feuillet MnO₂), la birnessite (distance basale d’environ 7,2 Å), ou la feitknechtite, qui n’est pas stable en conditions oxydantes. Trois minéraux structuralement reliés à la birnessite ont également déjà été décrits : la buserite, dont la structure fine n’est pas connue, mais qui est une forme hydratée de la birnessite, caractérisée par une distance basale d’environ 10 Å, la ranciéite, dont le déficit de charge foliaire est compensé par du calcium interfoliaire et la vernadite qui, avec son analogue synthétique (δ -MnO₂), seront le sujet central de ce mémoire, et qui sont des formes nano-cristallines et désordonnées de la birnessite.

La deuxième famille comprend les oxydes composés d’une alternance régulière de

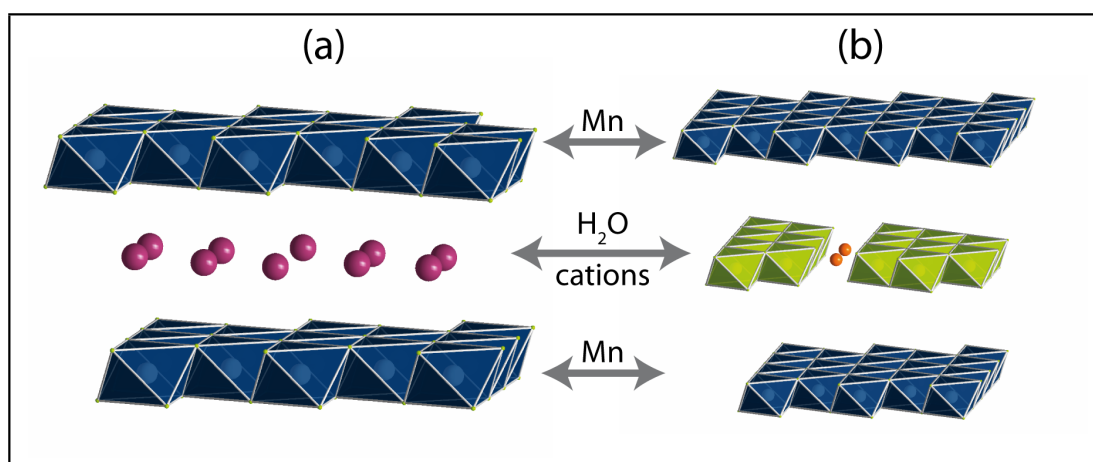


Fig. 1.6 – Représentation schématique des deux principales familles d'oxydes de phyllomanganates : les lamellaires MnO_2 (a) et les structures sandwich (b). Dans les deux cas, entre les deux feuillets de MnO_2 (bleus dans cette figure) sont intercalés des cations et des molécules d'eau, mais dans le cas de lamellaires MnO_2 , ces cations sont soit hydratés (tous deux schématiquement représentés en violet en (a)), soit en sphère interne, à l'aplomb de lacunes (non représentés ici). Dans le cas des structures sandwich, les cations forment des « îlots », soit continus et formant donc un feuillet (non représentés ici), soit discontinus (en vert dans (b)), et des molécules d'eau (en orange) sont présentes entre ces îlots.

feuillets d'oxyde de manganèse et d'un feuillet de composition MO_2 , où M peut être Li, Al, Ni, Mg, Co, Zn. Les structures appartenant à ce dernier groupe seront par la suite dénommées « structures sandwich ». Parmi ces structures, certaines sont bien caractérisées, telles que la lithiophorite ($\text{M} = \text{Li}$ et Al, principalement, formant des feuillets (Al, Li)-(OH)₂ qui alternent régulièrement avec les feuillets MnO_2). D'autres sont plutôt mal connues : c'est le cas de l'asbolane, un minéral très peu étudié, dont les feuillets alternant avec ceux de MnO_2 forment des « îlots » de composition extrêmement variable, avec $\text{M} = \text{Co}$, Mg, Ni, Zn, par exemple. Il est d'autant plus compliqué d'appréhender la structure de ce minéral que la bibliographie est difficilement accessible. En effet, la grande majorité des publications en traitant a été publiée en russe et n'a jamais été traduite ou même simplement rééditée. Quelques publications (Chukhrov *et al.*, 1980a; Llorca et Monchoux, 1991; Manceau *et al.*, 1992) ou résumés traduits (Fleischer *et al.*, 1982) sont néanmoins consultables, mais restent peu nombreux en regard de la littérature russe.

En guise de conclusion, les principaux minéraux présentant une structure lamellaire sont présentés dans le Table 1.3.

Au final, il existe de nombreux oxydes de manganèse, composés de Mn^{II} , Mn^{III} et de Mn^{IV} . Dans l'environnement, les oxydes de Mn^{II} sont peu présents, et ne se forment que dans des contextes particuliers. Par exemple, la pyrochroïte [$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})_2$] et la mangano-site ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$) ne se forment que rarement, dans des conditions hydrothermales de basse température, dans des veines riches en oxydes de manganèse. De même, les oxydes de Mn^{III} sont peu fréquents. On pourra citer la hausmannite ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) et la bixbyite

Nom	Formule chimique	Type	Référence
Feitknechtite	$\beta\text{-Mn}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$	L	Bricker (1965)
Pyrochroïte	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	L	Norlund (1965)
Birnessite	$(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$	L	Jones et Milne (1956)
Buserite	$(\text{NaMn})\text{Mn}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	L	Potter et Rossman (1979c)
Vernadite ($\delta\text{-MnO}_2$)	$\text{Na}_{0,24}(\text{H}_2\text{O})_{0,72}[\text{Mn}_{0,94}^{4+} \square_{0,06}]\text{O}_2$	L	Villalobos <i>et al.</i> (2006)
Ranciéite	$\text{Ca}_{0,19}\text{K}_{0,01}(\text{Mn}_{0,91}^{\text{IV}} \square_{0,09})\text{O}_2 \cdot 0,63\text{H}_2\text{O}$	L	Post <i>et al.</i> (2008)
Takanelite	$(\text{Mn}_{0,15}^{2+}\text{Ca}_{0,07}\text{Mg}_{0,02}\text{K}_{0,01})\text{Mn}_{0,88}^{4+}\text{O}_2 \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$	L	Kim (1991)
Chalcophanite	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	L	Post et Appleman (1988)
Asbolane	Variable, par ex. $(\text{Ni}_{0,28}\text{Co}_{0,17}\text{Ca}_{0,05}) \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2\text{O}_{1,5} \sim 0,65\text{H}_2\text{O}$	S	Chukhrov <i>et al.</i> (1980a)
Lithiophorite	$(\text{AlLi})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$	S	Post et Appleman (1994)

Tab. 1.3 – Nom, formule chimique, type de structure (« L » : lamellaire, « S » : sandwich), et publication de référence pour la formule chimique des principaux phyllomanganates. « lamellaire » signifie que les structures n'ont qu'un seul type de feuillet, de composition $\text{MnO}_{\sim 2}$.

$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{Fe})_2\text{O}_3]$, qui ne se forment que dans des conditions hydrothermales ou métamorphiques particulières (Post, 1999).

De fait, les oxydes de manganèse tétravalent sont les plus abondants dans l'environnement, et l'étude de ces oxydes est donc prioritaire pour l'étude des cycles géochimiques des éléments. Cependant, il existe une grande variété d'oxydes de Mn^{IV} , variété qui se manifeste par la quantité des systèmes de cristallisation existants.

1.2.2 Les familles d'oxyde de Mn^{IV}

La première nécessité est donc de pouvoir classer les différents systèmes de cristallisation de ces oxydes. Dans ce manuscrit, nous verrons par la suite qu'une grande partie de l'étude se focalise sur la structure de différents échantillons de « $\delta\text{-MnO}_2$ ». Cette dénomination se base sur une classification par lettre grecque, où pas moins de 14 systèmes différents ont été introduits (Giovanoli, 1969). Cependant, certains de ces systèmes sont redondants, et les systèmes les plus courants sont représentés dans la Fig. 1.7.

Les oxydes de Mn^{IV} existent donc sous quatre formes principales, que sont les structures compactes ($\epsilon\text{-MnO}_2$, ici l'akhtenskite), spinelles ($\lambda\text{-MnO}_2$, qui est isostructural avec la spinelle MgAl_2O_4 selon Thackeray *et al.* (1993)), les structures tunnel (α -, β - et $\gamma\text{-MnO}_2$), et les structures lamellaires ($\delta\text{-MnO}_2$).

Parmi ces structures, certaines sont très peu abondantes dans l'environnement. La présence d'akhtenskite n'a pour l'instant été décrite que dans quelques rares gisements russes, et il n'a pas encore été possible d'en extraire des quantités suffisantes pour réaliser des analyses chimiques fines (Anthony *et al.*, 1997). $\lambda\text{-MnO}_2$ n'a pour sa part pas d'analogue naturel, le minéral ayant une structure atomique similaire est la spinelle MgAl_2O_4 (Thackeray *et al.*, 1993).

Les deux seules structures abondantes dans l'environnement sont donc les structures tunnel et les structures lamellaires.

Cependant certaines structures tunnel ne se forment qu'en conditions hydrothermales, comme par exemple la pyrolusite ou la ramsdellite (Post, 1999), ce qui limite leurs possibilités d'occurrence. La todorokite semble être l'oxyde de manganèse à structure tunnel le plus fréquent. Elle a été observée comme étant l'un des minéraux principaux des nodules océaniques, et elle est couramment présente dans les zones oxydées du compartiment terrestre (Post, 1999). Elle pourrait également être l'un des minéraux principaux composant les dendrites de manganèse qui se forment à la surface de roches et l'un des principaux oxydes de manganèse dans les dépôts glaciaires (Potter et Rossman, 1979a). La compréhension de sa structure atomique est donc importante pour comprendre le cycle géochimique des éléments. Par exemple, elle pourrait être une phase porteuse de nickel ou de cobalt dans les nodules océaniques (Post, 1999). Cependant, il faut noter que la todorokite pourrait être un produit d'altération de pyllomanganates de type birnessite (buserite ou vernadite) lors d'une transformation en structure tunnel (Bodeï *et al.*, 2007;

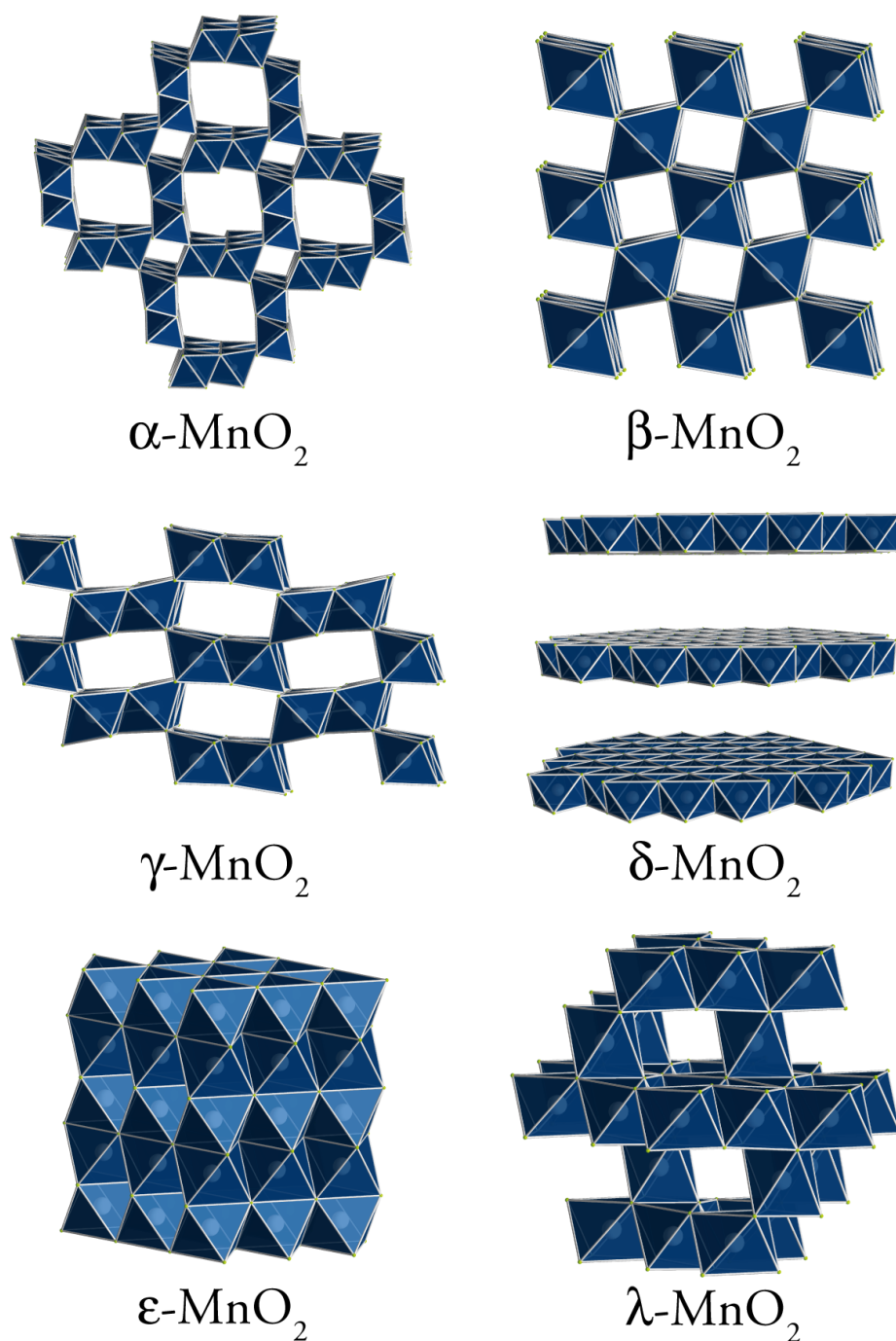


Fig. 1.7 – Les principales « familles » d'oxyde de Mn^{IV} . En bleu sont représentés les polyèdres de coordination du manganèse (sphères blanches), dont les sommets sont des atomes d'oxygène (petites sphères vertes). Les cations compensateurs et les molécules d'eau ont été volontairement omis. Les modèles de structure de α -, β -, γ -, δ -, ϵ - et λ - MnO_2 employés sont la hollandite, la pyrolusite, la ramsdellite, la birnessite, l'akhtenskite et la forme spinelle lacunaire (sans nom), d'après Post *et al.* (1982); Wyckoff (1963); Post et Heaney (2004); Silvester *et al.* (1997); Kondrashev et Zaslavskii (1951) et Thackeray *et al.* (1993), respectivement.

Post et Bish, 1988).

Les oxydes de manganèse lamellaires sont quant à eux ubiquistes dans l'environnement : ils sont présents notamment dans les nodules océaniques, sur les vernis du désert, sur les encroutements de galets de rivière, dans les sols et dans les dendrites. Une bonne compréhension du cycle géochimique des éléments passe donc notamment par la compréhension de la réactivité, de l'abondance et des affinités entre les lamellaires et les éléments trace, notamment métalliques.

1.3 Les phyllomanganates

Comme vu dans le § 1.2, page 15, la dénomination phyllomanganates représente plusieurs minéraux, dont la structure, l'abondance et l'occurrence seront discutées ici.

1.3.1 Structures sandwich

La lithiophorite

Ce minéral est composée d'une alternance régulière d'un feuillet d'octaèdres de Mn^{IV} , avec présence possible de Mn^{III} qui peut atteindre ~20% du manganèse total, et qui est très probablement organisé dans le feuillet afin de diminuer les contraintes induites par l'effet Jahn-Teller (Manceau *et al.*, 2005) et d'un feuillet composé d'octaèdres d'aluminium et de lithium. La lithiophorite est fréquemment observée comme constituant des sols, comme montré par exemple par Dowding et Fey (2007); Manceau *et al.* (2005); Tan *et al.* (2006).

L'asbolane

Tout comme la lithiophorite, l'alternance entre feuillets de structure $\text{MnO}_{\sim 2}$ et ceux de structure MO_2 (M étant un cation) est régulière. En revanche, contrairement à la lithiophorite, la composition du feuillet MO_2 n'est pas fixe. En effet, le cation M peut par exemple être Al, Co, Mg, Ni ou Zn (Gaillot, 2002).

Le flou qui entoure la composition exacte de ce minéral (cf. § 1.2, page 15) est renforcé par la ressemblance du diffractogramme de ce minéral, et spécifiquement des pics correspondant aux distances basales, avec celui de la buserite, un minéral composé de feuillets MnO_2 séparés par deux molécules d'eau. En effet, ces deux espèces présentent une distance basale d'environ 10Å (Chukhrov *et al.*, 1980b; Kuma *et al.*, 1994), ce qui complique l'identification, la plupart des auteurs considérant qu'un oxyde de manganèse lamellaire présentant un pic de diffraction à ~10Å est une buserite. Cependant, un bon moyen de les distinguer est de chauffer ou de dessécher les échantillons. Une buserite se déshydrate en birnessite en perdant une couche d'eau, ce qui ramène la distance basale à ~7Å, alors que l'asbolane gardera sa distance basale (~10Å).

1.3.2 Structures lamellaires simples

La chalcophanite

Minéral fréquemment observé comme produit d'altération de dépôts métallifères riches en manganèse (Post et Appleman, 1988), la chalcophanite est composée de feuillets $\text{MnO}_{\sim 2}$ dont $\frac{1}{7}$ ^{ième} des sites Mn sont vacants. Du zinc, situé au-dessus et en dessous de chacun des sites vacants, assure la compensation de charge induite par le site manganèse foliaire vacant. Le zinc est en coordination octaédrique, formée par trois oxygènes du feuillet et de trois molécules d'eau situées dans l'interfoliaire. Pour plus de détails sur la structure, il est possible de consulter Wadsley (1955) ainsi que Post et Appleman (1988).

La ranciéite

Ce minéral, décrit pour la première fois par Leymerie (1878), et dont la structure cristalline a été affinée par Ertl *et al.* (2005), puis Post *et al.* (2008), est un lamellaire qui se présente souvent sous forme désordonnée et dont le feuillet, uniquement composé de Mn^{IV} , comporte 9% de sites vacants, dont le déficit de charge induit est presque entièrement compensé par du calcium, en sphère externe, situé au milieu de l'interfoliaire, et coordonné à la fois aux oxygènes sous-saturés du feuillet et à des molécules d'eau situées dans le plan du calcium. La ranciéite est observée dans les zones d'oxydation des gisements de manganèse (Ertl *et al.*, 2005), mais aussi lorsque des fluides percolent dans des zones calcaires, ou en nodules dans de grandes séquences de tufs de composition basaltique à dacitique (Barrese *et al.*, 1986).

La takanelite

Selon Kim (1991), la takanelite, un minéral présentant un désordre structural important, et la ranciéite formeraient une série dont cette dernière serait le pôle Ca et la takanelite le pôle Mn^{2+} . La takanelite se formerait notamment par altération de rhodochrosite dans des dépôts de manganèse. Cependant, la structure atomique de ce minéral est mal connue, et n'a jamais été affinée. Il est donc difficile, voire virtuellement impossible, de distinguer une takanelite d'une vernadite contenant du Mn^{2+} adsorbé en sphère interne à l'aplomb de lacunes foliaires. La confusion est d'autant plus grande que les diffractogrammes sont très proches. On peut donc se poser la question de l'existence réelle d'un minéral « takanelite », même si le nom a été approuvé par l'IMA (*International Mineralogical Association*), et dispose d'une fiche ICDD (n° 00-025-0164).

La buserite

La structure de la buserite, minéral observé notamment dans les nodules et les croûtes d'oxyde de manganèse dans les océans (Kuma *et al.*, 1994) ou dans des sources d'eau situées sur le flanc d'un volcan actif (Usui et Mita, 1995), reste à affiner. Cependant,

plusieurs études, résumées et compilées par Lanson *et al.* (2000) permettent de cerner la structure de ce minéral, et de ses analogues synthétiques. La distance basale est de l'ordre de 10 Å, et deux « couches » de molécules d'eau sont présentes dans l'espace interfoliaire. Les analogues synthétiques obtenus à haut pH sont composés de feuillets pratiquement dépourvus de lacunes, qui comportent une quantité significative de Mn^{III}. La formule structurale idéalisée est donc Na_{0,30}⁺(Mn_{0,70}⁴⁺Mn_{0,30}³⁺)O₂.

La birnessite

La birnessite, décrite la première fois par Jones et Milne (1956) dans des dépôts fluvio-glaciaires, est un minéral largement ubiquiste dans l'environnement : elle a par exemple été identifiée dans des nodules océaniques (Burns et Burns, 1977; Glover, 1977), et dans les sols et les sédiments (Cornell et Giovanoli, 1988; Finkelman *et al.*, 1974; Golden *et al.*, 1986).

Comme démontré par Gaillot (2002), la structure de la birnessite et de ses analogues synthétiques peut être extrêmement variable, que ce soit au niveau de l'eau et des cations interfoliaires (nature, quantité, localisation, ...), de la structure du feuillet (présence et quantité de lacunes, présence et quantité de Mn^{III}), ou de l'empilement. De fait, le terme « birnessite » est extrêmement flou et regroupe une très grande quantité de structures. Malgré cette complexité, le « Handbook of Mineralogy » ne cite qu'une structure précise, et les fiches ICDD référant à la birnessite sont seulement présentes au nombre de quatre (00-043-1456, 01-080-1097, 01-080-1098, 01-087-1497).

La vernadite

La vernadite est structuralement proche de la birnessite, la principale différence entre les deux structures réside dans l'ordre structural : alors que les birnessites présentent un ordre tri-dimensionnel, les vernadites ont un empilement turbostratique : entre chaque feuillet, il existe une translation et/ou une rotation aléatoire (Giovanoli, 1980). Cette cristallisation défectueuse s'exprime également dans la taille des cristallites : alors que les birnessites et leurs analogues synthétiques peuvent présenter une taille micrométrique, comme montré par exemple par Gaillot *et al.* (2003), la vernadite est typiquement nanométrique et l'empilement selon l'axe c^* est de l'ordre de 2 à 3 feuillets (Villalobos *et al.*, 2006). La vernadite est couramment observée dans l'environnement, et sa formation résulte au moins pour partie de l'activité biologique (Tebo *et al.*, 2004).

1.4 La birnessite : étude de variétés présentant un ordre tri-dimensionnel

La compréhension de la structure de la birnessite, relativement bien cristallisée, et de ses analogues synthétiques est essentielle de par son caractère ubiquiste dans l'environne-

ment, mais aussi pour ses applications industrielles.

1.4.1 Électrochimie : usage industriel

Dans les batteries au lithium, une des cathodes de choix est actuellement le composé cobaltique LiCoO_2 . Cependant il a le défaut d'être cher et toxique, ce qui conduit actuellement à la recherche de matériaux alternatifs pour composer les cathodes. Parmi les possibles alternatives, les oxydes de manganèse sont des solutions envisagées, notamment parce qu'elles pallient à la fois le problème de coût et de toxicité de LiCoO_2 . Différents types de structures sont actuellement à l'étude, dont, par exemple, les structures spinelles et lamellaires (Thackeray, 1997; Whittingham, 2004).

Parmi les lamellaires, on pourra citer deux types de birnessites qui ont pour l'instant été étudiées en tant que possibles cathodes, chacun des deux groupes correspondant à une symétrie différente : soit monoclinique ($C2/m$), soit rhomboédrale ($R\bar{3}m$). Dans les deux cas, les atomes de lithium se situent au milieu de l'interfoliaire. La structure monoclinique semble très sensible aux cycles de charge/décharge, au cours desquelles elle subit des modifications structurales importantes, qui peuvent aller jusqu'à la conversion en structure spinelle (Armstrong et Bruce, 1996; Capitaine *et al.*, 1996; Nakayama *et al.*, 2008; Vitins et West, 1997). Ces modifications, qui entraînent des changements de la capacité, empêchent actuellement l'utilisation de ces variétés dans un contexte industriel. En revanche, les structures rhomboédrales semblent plus stables et pourraient être de très bons candidats pour une application industrielle. Cependant, et de plus en plus, les recherches se dirigent vers des composés mixtes (un exemple parmi les autres étant Mn/Co), qui permettraient d'obtenir les meilleures capacités (charge, voltage, ...) en minimisant les inconvénients (prix, contraintes environnementales, ...) (Thackeray, 1997; Whittingham, 2004).

Notons rapidement pour conclure que les potentiels usages industriels ne se restreignent pas à l'électrochimie. Par exemple, la birnessite pourrait être utilisé dans les processus de purification d'eau (Qu, 2008).

1.4.2 Environnement : un minéral modèle

Comme vu précédemment (§ 1.3.2, page 24), la birnessite est un minéral ubiquiste dans l'environnement qui joue un rôle important dans le cycle géochimique des éléments trace métalliques. Cependant, l'étude de minéraux naturels est compliquée par la faible cristallinité et d'éventuels mélanges avec d'autres phases et minéraux. De fait, un grand nombre d'études structurales ayant pour sujet la birnessite ont été réalisées sur des analogues synthétiques (Drits *et al.*, 1997, 1998, 2002; Gaillot *et al.*, 2003, 2004, 2005, 2007; Lanson *et al.*, 2000, 2002a,b; Manceau *et al.*, 2002; Post et Veblen, 1990; Post *et al.*, 2002), même si il a parfois été possible de conduire des études sur des échantillons naturels (Chukhrov *et al.*, 1985).

L'étude de variétés bien cristallisées a permis d'avancer sur de nombreux fronts de caractérisation de la birnessite. Il a été en particulier démontré que derrière le terme de « birnessite » se cache une très grande variété de structures, brièvement évoquée ci-dessous.

1.4.3 La birnessite : une « structure variable »

Variabilité dans la structure et la composition du feuillet. Le feuillet de la birnessite est majoritairement composé de Mn^{IV} qui peut être le seul cation foliaire, comme par exemple pour la birnessite potassique chauffée à 800 ° C.

Le feuillet peut également comporter un certain nombre de sites octaédriques dont le manganèse est vacant, on parlera alors de lacunes. Les modélisations de structures de différentes birnessites ont permis de mettre en évidence que dans ce domaine, la variabilité est forte. D'une manière générale, on a pu observer des feuillets dont le taux de lacunes varie entre ~ 0 et $1/6^{\text{ième}}$ des sites foliaires.

Parallèlement à la présence de lacunes, le feuillet peut comporter un certain nombre de substitutions de Mn^{IV} par du Mn^{III} . Dans le cas où les quantités de Mn^{III} dans le feuillet sont faibles, et/ou que le Mn^{III} n'est pas organisé en rangées, comme par exemple dans la birnessite potassique synthétisée à 170 ° C puis chauffée à 350 ° C (KBi_{350} contient 21,5% de Mn^{3+} orienté de façon aléatoire dans le feuillet, Gaillot *et al.*, 2005), la symétrie du feuillet est hexagonale. Dans le cas où le Mn^{III} est suffisamment abondant et organisé, le feuillet perd sa symétrie hexagonale et devient orthogonal, comme observé dans la structure de la birnessite sodique (NaBi) étudiée par Lanson *et al.* (2002a). Dans cette structure, une rangée d'octaèdres sur trois, ordonnée parallèlement à l'axe **b**, comporte essentiellement du manganèse trivalent (Lanson *et al.*, 2002a; Post *et al.*, 2002). L'arrangement en rangées s'opère probablement afin de réduire les contraintes structurales induites par l'élongation des distances $\text{Mn-O}_{\text{apical}}$ dans les octaèdres de Mn^{III} , distorsion causée par l'effet Jahn-Teller.

Pour finir, il est à noter que le remplacement du manganèse par d'autres cations, de taille proche du $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$, dans le feuillet de la birnessite a déjà été observé, comme par exemple du nickel (Ni^{2+} , Peacock et Sherman, 2007b) ou du cobalt (Manceau *et al.*, 1997).

Variabilité dans la composition de l'interfoliaire. Elle provient principalement des deux principaux mode d'adsorption des cations par la birnessite, à savoir les complexes de sphère externe et de sphère interne. Dans le cas des sphères externes, des cations tels que le potassium (K^+), le sodium (Na^+) ou le calcium (Ca^{2+}) sont situés au milieu de l'espace interfoliaire, et forment des liaisons « longues » avec le feuillet de la birnessite. Ils sont de plus connectés à des molécules d'eau situées également au milieu de l'espace interfoliaire et qui permettent de compenser le déficit de charge des cations.

Dans les sphères internes, les cations forment des liaisons courtes avec le feuillet et sont généralement liés à trois oxygènes sous-saturés du feuillet. La sous-saturation des

1.4. LA BIRNESSITE : ÉTUDE DE VARIÉTÉS PRÉSENTANT UN ORDRE TRI-DIMENSIONNEL

oxygènes résulte principalement de la présence d'un site foliaire vacant ou de l'effet de bordure. La substitution du Mn^{IV} du feuillet par du Mn^{III} pourra favoriser l'adsorption, mais ne sera pas suffisante, et la charge induite sera le plus souvent compensée par des complexes de sphère externe.

Les différents types de liaison en sphère interne avec le feuillet sont détaillés dans le chapitre § 1.4.4, page 27.

Variabilité dans le mode d'empilement. Bien que les fiche ICDD ne mentionnent que la symétrie monoclinique (§ 1.3.2, page 24), un grand éventail de polytypes de birnessites a déjà été observé, comme montré par Gaillot (2002). Ces différentes symétries sont résumées dans la Table 1.4. À noter que les symétries sont fortement conditionnées par la structure du feuillet et ne doivent donc pas être étudiées séparément.

symétrie	Nombre de feuillets	Référence
Triclinique	1	Lanson <i>et al.</i> (2002a)
Monoclinique	1	par ex. Post et Bish (1988)
	4	par ex. Drits <i>et al.</i> (1998)
Tétraгонаle	1	Herbstein <i>et al.</i> (1971)
	1	par ex. Giovanoli <i>et al.</i> (1970)
Orthorhombique	2	par ex. Kim <i>et al.</i> (2000)
Rhomboédrique	3	par ex. Kim <i>et al.</i> (2000)
	1	par ex. Silvester <i>et al.</i> (1997)
Hexagonale	1	(1997)
	2	par ex. Kim <i>et al.</i> (1999)

Tab. 1.4 – Résumé des différentes symétries d'empilement observées dans des structures de type birnessite. Références non exhaustives, consulter Gaillot (2002) pour plus de détails.

1.4.4 Implications pour la réactivité, sites d'adsorption.

La modélisation de la structure du feuillet est un paramètre fondamental pour la compréhension de la réactivité des birnessites. En effet, si la structure stœchiométrique du feuillet d'un phyllomanganate tel que la birnessite est théoriquement MnO_2 , les différentes études faites sur ce minéral et sur ses analogues synthétiques ont montré que, pratiquement, la composition chimique était de la forme :



Dans cette formule, les espèces entre crochets composent le feuillet et les espèces à gauche des crochets se situent dans l'espace interfoliaire. Inter représente tout cation interfoliaire, H_2O les molécules d'eau liées à ces cations et l'eau libre ; Me représente tout

cation présent dans le feuillet, autre que le manganèse, et finalement □ représente les lacunes dans le feuillet.

Le déficit de charge du feuillet peut donc être induit soit par la présence de sites vacants soit par la substitution d'un Mn^{4+} du feuillet, par du Mn^{3+} le plus souvent. Selon l'origine du déficit de charge, la réactivité sera donc fortement différente. En effet, un site vacant créera un déficit de charge localement fort (4 charges), alors que la substitution d'un Mn^{4+} par un Mn^{3+} ne créera un déficit que d'une seule charge. Selon les différentes études conduites sur les birnessites, un déficit de charge créé par la substitution $\text{Mn}^{4+} \Rightarrow \text{Mn}^{3+}$ sera compensé par des cations situés relativement loin du feuillet, le plus couramment au milieu de l'espace interfoliaire, selon un mode nommé adsorption en complexe de sphère externe, alors qu'un site vacant entraînera le plus souvent l'adsorption de cations juste au dessus ou en dessous de ces lacunes, on parlera alors de complexe de sphère interne. L'exemple le plus couramment donné est la comparaison entre la birnessite sodique (NaBi) et la birnessite équilibrée en conditions acides (HBi) : dans le cas de NaBi, où environ $1/3$ des atomes de manganèse du feuillet sont du Mn^{3+} , la compensation de charge se fait par du sodium situé au milieu de l'interfoliaire, alors que pour HBi, qui contient $1/6$ de sites octaédriques vacants et où ces sites sont responsables de la majorité du déficit de charge, la compensation de charge se fait principalement par des espèces absorbées en sphère interne. Cependant, les complexes de sphère interne pourront être situés à différentes positions cristallographiques, dont celles observées au cours de cette étude sont résumées dans la figure Fig. 1.8.

Dans la position TC (« triple corner sharing »), le cation est situé à l'aplomb d'une lacune, et est coordonné à trois oxygènes du feuillet. Dans la représentation de la Fig. 1.8, le cation est également coordonné à trois molécules d'eau dans l'interfoliaire, mais ce nombre est variable. Par exemple, le zinc (Zn) peut se trouver en coordination octaédrique, comme présenté ici et comme c'est le cas dans la chalcophanite (Wadsley, 1955; Post et Appleman, 1988), mais cette configuration n'est pas la seule. Lorsqu'il est adsorbé sur une birnessite avec un faible taux de couverture, il se coordonne de façon tétraédrique, c'est-à-dire qu'il n'est coordonné qu'à une seule molécule d'eau dans l'interfoliaire, la sphère de coordination formant alors une pyramide dont la base triangulaire est formée de trois atomes d'oxygène du feuillet (Manceau *et al.*, 2002).

Dans la position TE (« triple edge sharing »), le cation partage trois arêtes avec le feuillet au-dessus duquel il est adsorbé en surplomb d'une cavité tridentate. Cette position est beaucoup moins fréquente que la position TC, mais a déjà été observée à plusieurs reprises (par ex. Lanson *et al.*, 2002b, 2008). Cette position cristallographique, *a priori* moins stable que la position TC peut cependant s'expliquer si l'on considère que, comme dans le schéma de la Fig. 1.8, le cation est lié à deux oxygènes sous-saturés d'une lacune octaédrique. On peut de plus imaginer que, dans le cas où le feuillet contient par exemple du Mn^{3+} , le troisième oxygène auquel est lié le cation soit également sous-saturé car lié, par exemple, à un Mn^{3+} . Finalement, cette position pourrait être favorisée lorsque qu'un

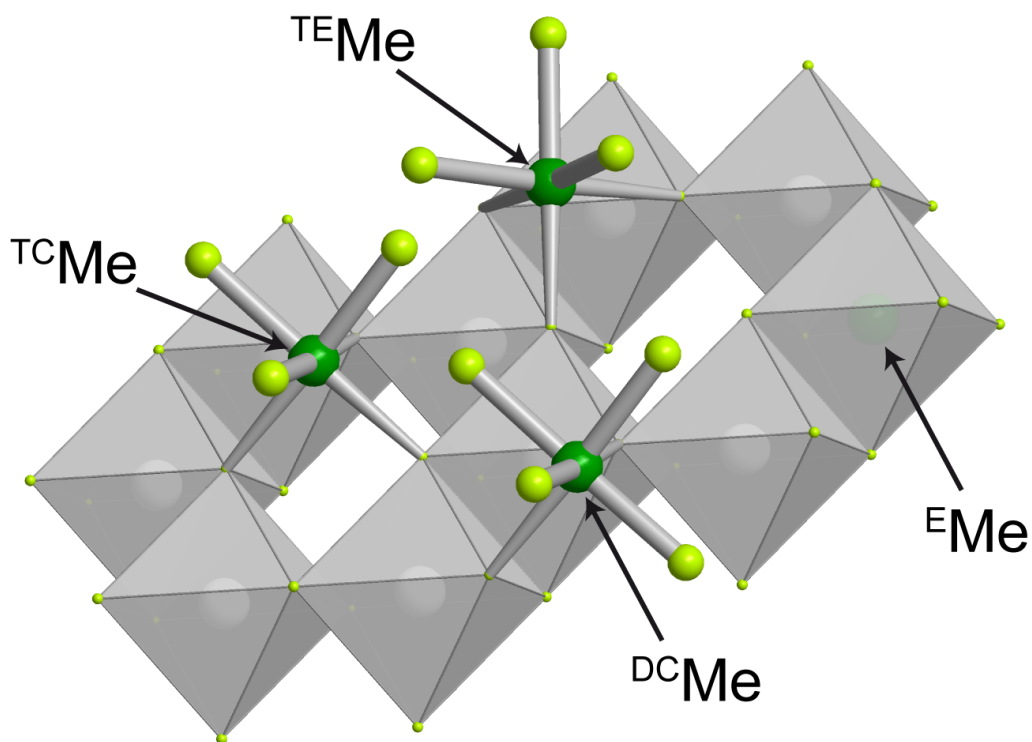


Fig. 1.8 – Positions crystallographiques de sphère interne et dans le feuillet observées lors de cette étude. Me représente tout cation capable d’occuper ces positions. ^EMe réfère à la position crystallographique du Mn foliaire (« edge-sharing »). Les différents complexes de sphère interne observés pendant cette étude sont la position ^{TC}Me (« triple-corner sharing »), la position ^{TE}Me (« triple-edge sharing ») et la position ^{DC}Me (« double corner sharing »). D’autres positions sont possibles, mais n’ont pas été observées durant cette étude.

cation est absorbé de l'autre côté du site octaédrique vacant. De ce cas, en se « déplaçant » d'un site TC à un site TE, le cation minimiserait la répulsion électrostatique avec le cation situé de l'autre côté de la lacune. Comme pour la TC, le nombre de molécules d'eau coordonnant le cation dans l'espace interfoliaire n'est pas fixe et est dépendant de celui-ci.

Finalement, dans la position DC (« double corner sharing »), le cation, situé en bordure de feuillet, est coordonné à deux oxygènes du feuillet et voit le reste de coordination assurée par des molécules d'eau, dont une est située dans le plan des atomes d'oxygène du feuillet.

1.5 Birnessite, vernadite et δ -MnO₂ : bibliographie

1.5.1 Pourquoi s'intéresser à la vernadite ?

La vernadite : un minéral ubiquiste

Parvenir à comprendre et à modéliser la structure du minéral vernadite est un point clé pour appréhender et modéliser le cycle géochimique des éléments trace. En effet, la vernadite est très fréquemment observée dans les nodules océaniques (par ex. Banerjee *et al.*, 1999; Bolton *et al.*, 1988; Buatier *et al.*, 2004; Burns et Burns, 1977, 1979; Exon, 1997; Exon *et al.*, 2002; Kuhn *et al.*, 1998; Lei et Boström, 1995; Peacock et Sherman, 2007a; Takahashi *et al.*, 2007) dans les sols (par ex. Liu *et al.*, 2002), dans des lits de rivière (Hochella *et al.*, 2005) ou dans les lacs (par ex. Manceau *et al.*, 2007a). Notons que la vernadite est également observée dans des environnements d'origine purement anthropique : par exemple, il a été montré que de la vernadite est présente sur les sables de filtration d'eau usagées (Manceau *et al.*, 2007b).

Selon la littérature, deux principaux modes de formation sont connus pour la vernadite et sont brièvement rappelés ci-dessous.

- ① **Formation abiotique.** Dans ce cas, la vernadite se forme par altération de minéraux pré-existants, principalement d'autres oxydes de manganèse, et possiblement silicates et carbonates (voir la fiche « Vernadite » dans Anthony *et al.*, 1997).
- ② **Interaction avec le vivant.** L'étude des interactions entre vivant et minéral est un domaine de recherche qui a permis de montrer que, dans l'environnement, les oxydes de manganèse en général, et la vernadite en particulier, peuvent être synthétisés par de nombreux types d'organismes, avec des vitesses de production significativement plus rapides que pour le mécanisme abiotique (Tebo *et al.*, 2004). De fait, de nombreux auteurs avancent l'hypothèse que la vernadite serait majoritairement issue de l'activité biologique. L'étude expérimentale de cette interaction entre vivant et minéral est un champ de recherche en pleine expansion, notamment grâce aux méthodes modernes de caractérisation des minéraux utilisant le rayonnement synchrotron.

Plusieurs souches bactériennes sont visiblement capables de produire de la vernadite par oxydation de Mn^{II} dans tous les compartiments majeurs de la Terre. Par exemple, *Leptothrix discophora*, une bactérie présente dans les eaux douces, incorpore du Mn^{II} du milieu extérieur puis, grâce à une oxydation catalysée par des protéines, produit de la vernadite qui est déposée sur un film composé notamment d'exopolysaccharides, qui enveloppe sa surface externe (Jurgensen *et al.*, 2004; Saratovsky *et al.*, 2006). Dans les eaux salées, *Bacillus SP-1* a également montré sa capacité à oxyder du Mn^{II} en Mn^{IV} et à former un minéral de type vernadite (Bargar *et al.*, 2005; Webb *et al.*, 2005b), probablement par un procédé de transfert d'électrons en une seule étape (Mandernack *et al.*, 1995). Finalement, dans les sols, il a été montré que *Pseudomonas putida*, une bactérie qui peut également exister dans les eaux douces, est également capable de former un oxyde de manganèse de type vernadite à partir de Mn^{II} (Villalobos *et al.*, 2003, 2006).

Certaines variétés de champignons sont aussi capables d'oxyder du Mn^{II} pour former de la vernadite. C'est notamment le cas de plusieurs souches modèles de la classe ascomycète, extraites d'encroûtement de manganèse sur des galets de rivière d'eau douce. De nombreuses publications récentes se penchent sur cette production. On pourra citer par exemple le travail de Miyata *et al.* (2004, 2006, 2007a,b) ou encore de Tani *et al.* (2003, 2005).

Finalement, il a été très récemment démontré que certaines variétés de plantes sont capables de produire un minéral de type vernadite. En effet, Lanson *et al.* (2008) ont montré que la plante graminée *Festuca rubra*, lorsqu'elle croît sur un substrat contaminé par du zinc, est capable de sécréter dans son épiderme des cristaux de vernadite contenant une très grande quantité de zinc structural. Si cette publication ne s'est pas penchée sur la possible production de vernadite lorsque la plante croît sur un substrat dépourvu de zinc, elle a pu démontrer que des organismes supérieurs sont capables de produire ce minéral.

En conclusion, le vivant est capable de produire un minéral de type vernadite dans une grande variété de compartiments de la Terre, ce qui confirme le caractère ubiquiste de ce minéral.

1.5.2 Relation structurale entre la birnessite, la vernadite et δ -MnO₂

L'analyse par diffraction des rayons X de la plupart des analogues synthétiques de la birnessite ainsi que de certaines birnessites naturelles (Chukhrov *et al.*, 1985; Glover, 1977) montre une série de pics de Bragg bien définis. Cependant, lorsque Jones et Milne (1956) décrivirent pour la première fois la birnessite, il ne notèrent qu'une série de quatre pics de

diffraction correspondant à des distances basales de $\approx 7,27\text{\AA}$, $\approx 3,60\text{\AA}$, $\approx 2,44\text{\AA}$ et $\approx 1,412\text{\AA}$, ce qui pourrait indiquer un faible niveau de cristallinité. Ils notèrent également que ce diffractogramme était proche de celui de l'analogue synthétique $\delta\text{-MnO}_2$. La différence entre le diffractogramme d'une birnessite bien cristallisée et celui de $\delta\text{-MnO}_2$ est illustrée dans la Fig. 1.9.

Or, il est maintenant admis que $\delta\text{-MnO}_2$ est l'analogue synthétique de la vernadite (voir la discussion conduite par Manceau *et al.*, 2007b).

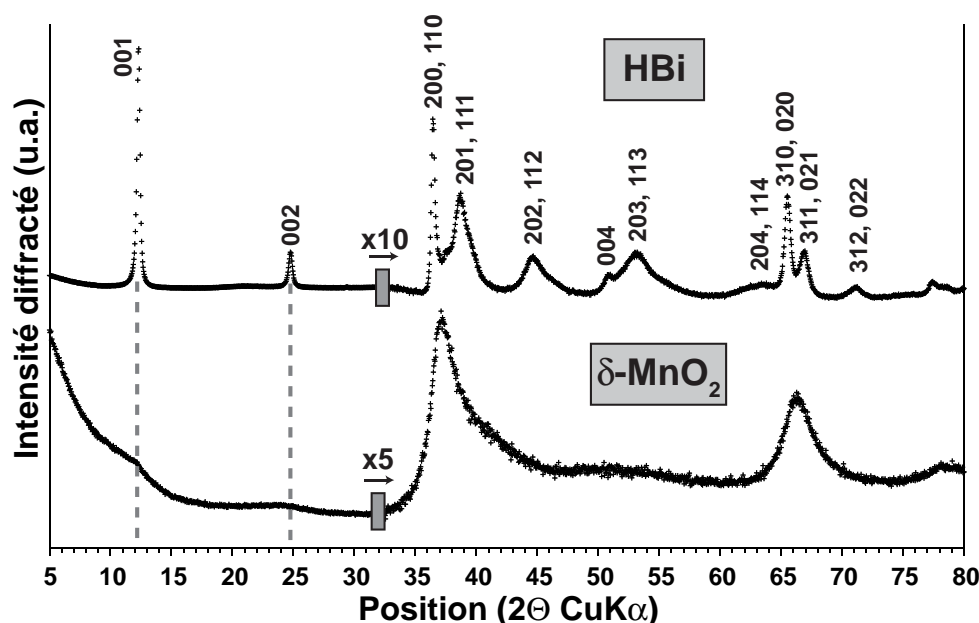


Fig. 1.9 – Diffractogramme de rayons X de la birnessite synthétique acide (HBi) équilibrée à pH4 (haut) et de $\delta\text{-MnO}_2$ (bas). L'intensité est multipliée de 10 pour HBi et de 5 pour $\delta\text{-MnO}_2$ entre les zones angulaires $5\text{--}32^\circ 2\theta$ et $32\text{--}80^\circ 2\theta$. L'atténuation des réflexions basales, due à la faible taille des domaines cohérents de $\delta\text{-MnO}_2$ est souligné par les deux traits pointillés.

Cependant, de part la faible cristallinité de la vernadite (et donc de $\delta\text{-MnO}_2$), la structure de ce minéral est longtemps resté un sujet de controverse. $\delta\text{-MnO}_2$ a été pour la première fois décrit par McMurdie (1944) et supposé être une variété mal cristallisée de cryptomélane (McMurdie, 1948), alors que d'autres études conduites à la même période ont abouti à la conclusion que ce composé synthétique avait une structure proche de la pyrochroïte (Feitknecht, 1945). Plus récemment, en utilisant des techniques synchrotron (XANES), Manceau *et al.* (1992) ont avancé l'hypothèse que $\delta\text{-MnO}_2$ avait une structure de type tunnel composée de chaînes de tailles et longueurs variables.

Cependant, la vraie nature de la vernadite et de $\delta\text{-MnO}_2$ et sa relation avec la birnessite ont été découvertes par R. Giovanoli dès 1970 (voir le résumé de différentes publications dans Giovanoli, 1980). Il fut en effet le premier à décrire la vernadite comme une forme turbostratique (sans ordre tridimensionnel, c'est-à-dire avec des translations et/ou des rotations aléatoires entre deux feuillets successifs) de la birnessite. Cette découverte engagea

alors de fortes discussions avec une équipe russe dont les publications étaient conduites par F.V. Chukhrov (Chukhrov *et al.*, 1979, 1980b; Chukhrov et Gorshkov, 1981). Cette équipe pensait que la birnessite et la vernadite étaient deux minéraux indépendants. Leur hypothèse se forgeait notamment sur le fait que les réflexions basales visibles sur les diffractogrammes de la birnessite à $\sim 7,2\text{\AA}$ (001) et $\sim 3,6\text{\AA}$ (002) étaient totalement absentes dans les diffractogrammes de la vernadite (Chukhrov et Gorshkov, 1981). Cependant, cette absence de réflexions basales s'explique par la nature nanométrique de la vernadite. En effet, Villalobos *et al.* (2006) ont montré que δ -MnO₂ est de taille nanométrique dans les trois dimensions de l'espace, et que le nombre de feuillets empilés le long de l'axe \mathbf{c}^* est de l'ordre de 2-3 en moyenne. De fait, les réflexions basales sont extrêmement atténuées, et il est possible qu'elles aient été totalement masquées si les diffractomètres utilisés par l'équipe de F.V. Chukhrov étaient moins performants qu'actuellement, et/ou si les particules étudiées étaient d'encore plus petite taille (voir la discussion conduite par Lanson *et al.*, 2008).

Il est maintenant admis que la vernadite et δ -MnO₂ sont des birnessites turbostratiques, mais la caractérisation structurale de ces minéraux reste difficile, et le mot « vernadite » ou « δ -MnO₂ » ne désigne finalement qu'une variation turbostratique et nanoparticulaire d'un oxyde de Mn^{IV} non-stœchiométrique. Ceci sans aucune précision sur la structure du feuillet et donc l'origine du déficit de charge ni sur la nature ou la localisation des cations compensateurs, ou encore sur la position et les quantités de molécules d'eau présentes dans la structure. Or, si l'on veut comprendre, puis potentiellement modéliser, quelle est l'importance de la vernadite dans le cycle géochimique des éléments, et notamment des polluants tels que les éléments trace métalliques, il est primordial de connaître la structure atomique de ce minéral, et notamment la configuration et la quantité des sites d'adsorption. À l'heure actuelle, peu d'étude structurales ont été publiées sur le sujet, et un résumé de l'état des connaissances est proposé dans le paragraphe suivant (§ 1.5.3, page 33).

1.5.3 Structure de la vernadite et de δ -MnO₂

Méthodes de caractérisation

Variation turbostratique de la birnessite, la vernadite est aussi significativement plus petite, avec un volume typique de cristallite de quelque dizaines à quelques centaines de nanomètres cubes. La combinaison de ces caractéristiques très particulières en font un minéral extrêmement difficile à étudier. En particulier, il est impossible d'utiliser les techniques d'affinement Rietveld pour tenter de résoudre la structure de ces particules par modélisation de la diffraction des rayons X, car cet algorithme nécessite de fournir une maille. Or, dans la vernadite, il est impossible d'obtenir le vecteur de translation d'un feuillet au suivant. De fait, la plupart des études structurales conduites sur la vernadite

ou ses analogues synthétiques ont contourné le problème en utilisant le rayonnement synchrotron, soit par spectroscopie XANES (X-Ray absorption Near-Edge Structure) soit par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), techniques qui permettent respectivement de sonder le degré d'oxydation du manganèse présent dans la structure et de recueillir des informations sur l'ordre local autour de ces atomes. La limitation de ces méthodes est, comme montré par la suite, que l'on ne peut pas obtenir d'information à l'échelle de la particule. Par exemple, il est impossible d'obtenir la taille des cristallites, et la méthode EXAFS n'est généralement sensible qu'aux espèces interfoliaires adsorbées en sphère interne. Si l'on veut appliquer la modélisation de la diffraction des rayons X à la vernadite afin de compléter les informations recueillies par les techniques XANES et EXAFS, alors il est nécessaire d'appliquer une méthode particulière, actuellement par essai-erreur, qui sera décrite dans la suite de ce manuscrit.

La nécessité d'appliquer des techniques d'affinement particulières pour la diffraction des rayons X ou de disposer de temps de rayonnement synchrotron explique le peu de littérature actuellement disponible sur la structure de la vernadite.

Différentes « variétés » de vernadite

La bibliographie montre que, comme dans le cas de la birnessite, la vernadite est un nom qui regroupe de nombreuses structures. Il existe tout d'abord trois structures principales que sont la vernadite 7Å, la vernadite 10Å et la Fe-vernadite. Les deux premières formes sont nommées d'après la position de la raie 001 dans leurs diffractogrammes respectifs, c'est-à-dire la distance basale. La variation de la distance basale est directement liée à la teneur en eau de l'espace interfoliaire. En effet, les vernadites 7Å et 10Å contiennent respectivement une et deux couches d'eau dans l'espace interfoliaire. La différence d'environ 3Å se comprend si l'on met en rapport le diamètre de Van Der Waals de la molécule d'eau, qui est de $(3,36 \pm 0,08)$ Å, selon Li et Nussinov (1998). Il est à noter que les vernadites peuvent très certainement être composées d'une interstratification de vernadites 7Å et 10Å, ce qui peut se traduire sur le diffractogramme par une position intermédiaire (entre 7Å et 10Å) et une forte asymétrie du pic de diffraction (Manceau *et al.*, 2007b).

Le diffractogramme du troisième type de vernadite (Fe-vernadite) ne montre typiquement pas de réflexions 00*l* et les analyses chimiques montrent un fort ratio Fe/Mn. Toutes les caractéristiques particulières de la Fe-vernadite peuvent s'expliquer si l'on considère que ce minéral est composé de feuillets de type $\text{MnO}_{\sim 2}$ dont le parallélisme des feuillets est rompu par la croissance épitaxiale de nanoparticules de fer.

Dans la suite de ce manuscrit, sauf indication contraire, le mot « vernadite » référera implicitement à la variété « 7Å vernadite ».

Bilan des connaissances sur la structure

Comme la birnessite, la vernadite désigne une grande variété de structures, qui se manifeste par des compositions et des symétries de feuillets variables, mais aussi par des

compositions d'interfoliaires diverses.

Le feuillet. Il semble adopter, comme pour la birnessite, majoritairement une structure hexagonale ($\mathbf{a} = \sqrt{3} \times \mathbf{b}$), mais une structure de type orthogonale ($\mathbf{a} > \sqrt{3} \times \mathbf{b}$) a déjà été observée par Webb *et al.* (2005b).

Quand sa symétrie est hexagonale, le feuillet peut comprendre des quantités de Mn³⁺ comprises entre ~0% (par exemple la birnessite acide étudiée par Villalobos *et al.*, 2006) et ~10% (ce manuscrit). Cependant, il n'est pas exclu que certaines vernadites puissent contenir des quantités plus importantes de Mn³⁺ dans le feuillet, mais il est difficile de trouver des informations sur ce sujet dans la littérature. En effet, une détermination précise de la quantité de Mn³⁺ dans le feuillet nécessite de coupler simulation de la DRX et analyses chimiques du degré d'oxydation moyen du manganèse. Or, dans la bibliographie, très peu d'études ont utilisé la simulation de la diffraction des rayons X (Villalobos *et al.*, 2006; Lanson *et al.*, 2008). De plus, la technique synchrotron XANES est dans ce cas de figure impuissante à déterminer quelle est la proportion de Mn³⁺ dans le feuillet : si elle est capable de donner les proportions relatives des degrés d'oxydation du manganèse présents dans l'échantillon, elle ne peut donner la localisation (feuillet ou interfoliaire) du Mn³⁺. De plus, coupler cette technique à l'EXAFS afin de déterminer des quantités de Mn³⁺ interfoliaire ne résulte généralement pas en une précision suffisante.

Notons finalement que le feuillet de la vernadite peut inclure dans sa structure plusieurs types de cations autres que le manganèse, comme par exemple du nickel (Peacock et Sherman, 2007a).

La présence de lacunes, de manganèse trivalent et/ou d'autres cations de degré d'oxydation inférieur à quatre induit un déficit de charge du feuillet qui se traduit par une forte affinité pour les cations présents dans le milieu. De fait, toutes les modélisations de vernadite conduites jusqu'à présent ont révélé la présence d'espèces adsorbées dans l'interfoliaire afin de combler ce déficit de charge.

La composition de l'interfoliaire. À l'image de la birnessite, l'interfoliaire de la vernadite est de composition extrêmement variable, et accueille des espèces en sphère externe ou interne. Les espèces adsorbées en sphère externe les plus observées sont le sodium et le potassium (par ex. Villalobos *et al.*, 2006) ou encore le calcium (Lanson *et al.*, 2008). En sphère interne, de nombreux cations ont été observés. On pourra citer par exemple le manganèse sous forme de Mn²⁺ (Jurgensen *et al.*, 2004; Webb *et al.*, 2005b) ou de Mn³⁺ (Saratovsky *et al.*, 2006; Villalobos *et al.*, 2006), l'uranium (Webb *et al.*, 2005a), le zinc (Lanson *et al.*, 2008; Marcus *et al.*, 2004), le nickel (Manceau *et al.*, 2007a; Peacock et Sherman, 2007a) ou encore le plomb (Villalobos *et al.*, 2005).

La vernadite est capable d'adsorber de très grandes quantités de cations et est donc très réactive du fait de sa grande densité de défauts cristallins (principalement substitution Mn⁴⁺ pour Mn³⁺ et sites octaédriques vacants, voir le paragraphe précédent), mais aussi du fait de sa taille nanométrique. En effet, la taille, typiquement nanométrique, de la

vernadite implique qu'une forte proportion des atomes d'oxygène du feuillet se situent en bordure de la particule. Au mieux, ces atomes d'oxygène ne se seront coordonnés qu'à trois manganèses du feuillet, ce qui forme des sites très réactifs qui pourront être coordonnés à un proton afin de neutraliser la charge. Il a par exemple été montré que le nickel tendait à s'absorber sur des sites DC (Fig. 1.8) lorsque des quantités significatives de ce métal sont mises en solution en présence de vernadite ($\text{Ni/Mn} > 1\%$). Les sites de bordure permettent également l'adsorption de quantités significatives de plomb. Villalobos *et al.* (2005), en utilisant la spectroscopie EXAFS, a avancé l'hypothèse que le plomb pouvait s'adsorber sur la surface de $\delta\text{-MnO}_2$ en formant des complexes DC. Cependant, Takahashi *et al.* (2007) a montré qu'il est plus probable que l'observation faite par Villalobos *et al.* (2005) soit du plomb en position DE (« double-edge sharing »). Dans cette configuration, le plomb est situé en bordure de la particule, dans le plan des atomes de manganèse du feuillet, et est coordonné à trois atomes d'oxygène du feuillet. De fait, même si le site d'adsorption est discutable, cela ne remet pas en cause l'importance des sites de bordure, qui ne peuvent pas être négligés lors de l'étude de l'adsorption de cations à la surface de la vernadite (ou de $\delta\text{-MnO}_2$).

Distance basale. Afin de pouvoir déterminer précisément la distance basale d'un échantillon de vernadite à partir de son diffractogramme il est nécessaire de procéder à une étape de simulation. La lecture directe sur le diffractogramme n'est pas un élément fiable, car le faible nombre de feuillets empilés induit un décalage des pics de diffraction 001 et 002, et provoque une non-rationalité de ces pics. Cet effet, décrit initialement pour les phyllosilicates (Drits et Tchoubar, 1990), a été discuté en détail par Villalobos *et al.* (2006), puis Lanson *et al.* (2008).

La distance basale dans la vernadite est de l'ordre de $7,2\text{\AA}$, mais n'est pas un indicateur fiable pour la détermination minérale. En effet, la distance basale peut légèrement varier (voir la discussion conduite par Lanson *et al.*, 2008), ou les raies basales peuvent être absentes, les cristaux de vernadite étant alors composés d'un seul feuillet et pouvant donc s'apparenter à des particules « 2D ».

Ce critère ne peut donc que difficilement être employé seul pour diagnostiquer la présence de vernadite dans un échantillon, et devrait toujours s'accompagner de la détermination voir de l'étude, au moins qualitative, des bandes de diffraction 11,20.

Surface spécifique. La variété dans la structure évoquée ci-dessus fait que sous le mot « vernadite » ou $\delta\text{-MnO}_2$ se cache une grande variété de structures, qui vont avoir des caractéristiques physiques (taille de particule, ...) et des réactivités (origine de la charge foliaire, ...) totalement différentes. Cette variété se traduit par exemple par le large éventail de surfaces spécifiques de la vernadite ou de $\delta\text{-MnO}_2$ présent dans la littérature, et dont un aperçu est donné dans la Table 1.5.

Surface (m ² /g) d'oxyde	Référence
290	Catts et Langmuir (1986)
260	Murray (1975)
263	Murray (1974)
222	Nelson <i>et al.</i> (2002)
160	Loganathan et Bureau (1973)
137	Godtfredsen et Stone (1994)
98	Villalobos <i>et al.</i> (2003)
74	Balistreri et Murray (1982)
58	Nelson <i>et al.</i> (1999)
45	Burdige <i>et al.</i> (1992)
15	Kanungo et Mahapatra (1989)

Tab. 1.5 – Variété de la vernadite (Nelson *et al.*, 2002) et de δ -MnO₂ : exemple de la surface spécifique mesurée au N₂.

La vernadite : un « minéral amorphe » ?

De part sa faible cristallinité et son caractère turbostratique, la vernadite présente un diffractogramme dans lequel la plupart des raies de Bragg de la birnessite sont absentes, et n'a que trois bandes de diffraction dans la zone angulaire 5-80 ° 2 θ CuK α classiquement employée dans les études minéralogiques (§ 1.5.2, page 31).

De fait, un nombre certain d'études a étudié le comportement de la vernadite ou de δ -MnO₂ en pensant avoir affaire à un « oxyde de manganèse amorphe » (*Amorphous Manganese Oxide* - A.M.O.). Par exemple, dans le domaine de l'électrochimie, δ -MnO₂ a été testé comme potentielle cathode pour les piles (Huang *et al.*, 2007; Kawaoka *et al.*, 2004; Xu *et al.*, 1998; Xu et Yang, 2003), comme catalyseur pour l'oxydation de plusieurs produits dont par exemple le propan-2-ol (Cao et Suib, 1994) ou encore la réduction d'autres produits, tels que l'oxygène (Yang et Xu, 2003). δ -MnO₂ ou la vernadite sont également couramment appelés « oxydes de manganèse hydratés » (*Hydrous Manganese Oxide* - H.M.O.), une dénomination qui suppose que l'oxyde est, là encore, amorphe (Boonfueng *et al.*, 2005).

Or, ces dénominations cachent la vraie nature du matériau étudié et « brouillent les cartes ». Sans indication sur la nature et la structure exacte des matériaux, il est impossible de comprendre, par exemple pour les piles au lithium, les mécanismes d'intercalation du lithium dans la structure, et la comparaison des données de différentes études est rendue impossible, car il est impossible de savoir si la structure était la même. De la même manière, utiliser cette dénomination dans les sciences de la Terre, par exemple pour l'étude des mécanismes d'interaction entre la vernadite et les métaux (Boonfueng *et al.*, 2005, 2006b,a) pose des problèmes de comparaison entre études, mais aussi et surtout de compréhension des mécanismes structuraux qui régissent la réactivité de la structure vis-à-vis de son environnement.

1.5.4 Conclusion : que reste-t-il à comprendre ?

Une rapide étude bibliographique montre que la compréhension de la structure de la vernadite est un sujet de recherche d'intérêt croissant, notamment pour la compréhension et la modélisation du cycle géochimique des éléments trace métalliques. Cependant, le mot « vernadite » regroupe un grand nombre de structures qui ne peuvent pas, comme dans le cas de la birnessite, être distinguées par leur mode d'empilement. De fait, le mot « vernadite », ou $\delta\text{-MnO}_2$, englobe toute une variété de structures dont la réactivité pourra être radicalement différente d'un échantillon à l'autre. Cette réactivité étant fortement conditionnée par la structure du feuillet, il est important de savoir quelle est cette structure lorsque l'on veut employer un échantillon de vernadite pour, par exemple, l'utiliser comme piège à métaux ou comme cathode de pile au lithium.

De plus, si la structure de la vernadite commence à être dévoilée et sa complexité mise à jour, la bibliographie manque encore cruellement de données sur la structure de ce minéral en réponse à de potentielles contraintes environnementales, que ce soit de type variation d'acidité du milieu ou variation de la température, par exemple. Or, il est probable que ces minéraux soient soumis à ce type de contraintes par exemple et respectivement lors de l'exploitation de mines et les rejets de fluides acides qui en découlent, ou tout simplement d'un type de sol à un autre, ou à proximité de fûts de stockage nucléaire.

Toujours dans un contexte environnemental, la bibliographie n'apporte que peu d'informations sur l'évolution de la structure de la vernadite lorsqu'elle est mise en présence de quantités variables de métaux. Or, cette caractérisation est importante à la fois pour comprendre les mécanismes de fixation des métaux, mais aussi pour pouvoir appréhender les capacités d'adsorption.

De plus, l'étude de ce minéral est à l'interface entre cristallographie et biologie, un champ de recherche qui est également en grand développement.

Finalement, la caractérisation de $\delta\text{-MnO}_2$ présente un intérêt certain en électrochimie, où ce composé synthétique pourrait potentiellement remplacer les actuelles cathodes dans les piles au lithium. Les développements récents montrent par exemple que $\delta\text{-MnO}_2$, co-précipité avec un métal tel que le cuivre ou le cobalt, pourrait être une cathode efficace (Strobel *et al.*, 2005). Cependant, dans cette discipline, des diffractogrammes typiques de vernadite sont encore trop souvent attribués à des oxydes de manganèse amorphes ou encore à des oxydes de manganèse hydratés, sans aucune indication quant à la structure de ces composés. Or, et spécialement dans ce type de recherche, la compréhension de la structure des composés étudiés est primordiale. C'est en effet elle qui va conditionner les capacités de charge-décharge *via* les capacités d'adsorption et les types de complexe formés, mais aussi la stabilité de la structure lors des cycles charge-décharge.

Méthodes de caractérisation

Sommaire

2.1 Synthèse de δ-MnO₂	40
2.2 Caractérisation chimique	40
2.2.1 Degré d'oxydation moyen du manganèse	41
2.2.2 Analyse par ICP-AES	41
2.3 Diffraction des rayons X sur poudre	41
2.3.1 Indexation des diffractogrammes, indices de Miller	41
2.3.2 Loi de Bragg	43
2.3.3 Introduction au formalisme de diffraction	44
2.3.4 Notion de « désordre structural »	47
2.3.5 Encelade : une nouvelle interface graphique	51
2.3.6 Mesure de la qualité des simulations	54
2.4 Spectroscopies XANES et EXAFS	55
2.4.1 Principe de mesure	55
2.4.2 Extraction d'un spectre EXAFS	58
2.4.3 EXAFS : description du signal en R. Exemple d'application.	59
2.5 Thermogravimétrie couplée	62

2.1 Synthèse de δ -MnO₂

Les échantillons étudiés dans ce manuscrit ont été préparés par Martine Lanson (LGIT, Grenoble) à partir du protocole décrit par Villalobos *et al.* (2003) et brièvement rappelé ici.

La synthèse se base sur la réaction suivante :



et suit le protocole suivant :

- ① Trois solutions de 500 mL chacune sont préparées. Dans chacune de ces solutions, soit 29,33 g de MnCl₂ soit 15,61 g de KMnO₄ soit 9,72 g de NaOH sont dissous.
- ② 444,5 mL de la solution de KMnO₄ sont ajoutés aux 500 mL de la solution de NaOH sous agitation et à une vitesse de 40 mL par minute.
- ③ 444,5 mL de la solution de MnCl₂ sont ajoutés, toujours sous agitation, à une vitesse de 12 mL par minute.
- ④ La suspension repose pendant 4 heures.
- ⑤ Le surnageant est éliminé par siphonage, puis centrifugation du précipité restant.
- ⑥ Le solide est lavé avec une solution de NaCl 1M. Pour ce faire, le produit et NaCl sont agités ensemble pendant une heure, puis centrifugés pendant vingt minutes. L'opération est répétée plusieurs fois.
- ⑦ Le solide est ensuite lavé à l'eau ultra-pure par agitation pendant trente à soixante minutes du mélange (produit + eau) suivi d'une centrifugation.
- ⑧ Dialyse du produit.

2.2 Caractérisation chimique

Les analyses chimiques effectuées avaient pour but principal de contraindre les modèles structuraux.

Elles ont été de deux types : analyse du degré d'oxydation moyen du manganèse et analyse chimique par ICP-AES. Dans ce manuscrit, les erreurs analytiques seront systématiquement exprimées par le biais des erreurs standards, qui sont le meilleur moyen de quantifier les erreurs liées à des répliqués (Webster, 2001). L'erreur standard se calcule selon la relation :

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \times \frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}{N}} \quad (2.2)$$

Où N représente le nombre de mesure effectuées et z_i la valeur obtenue lors de la mesure i .

2.2.1 Degré d'oxydation moyen du manganèse

Obtenir le degré d'oxydation moyen du manganèse permet d'avoir accès au rapport O/Mn et ainsi d'avoir une estimation des ratios $Mn^{II,III}/Mn^{IV}$. Par conséquent, cela permet de contraindre les simulations en définissant la quantité maximale de manganèse interfoliaire ($Mn^{II,III}$) qui peut être inclus dans une structure.

Le protocole utilisé a été le titrage potentiométrique par permanganate de potassium et sel de Mohr décrit dans l'Annexe A, page 205. Ce protocole a été choisi parmi l'ensemble de ceux disponibles dans la littérature car il est celui qui entraîne le moins d'erreurs (Gaillot, 2002).

La connaissance du degré d'oxydation moyen du manganèse permet également de donner une estimation de la quantité de Mn^{3+} présent dans le feuillet des structures étudiées *via* la relation décrite en Annexe B, page 209.

2.2.2 Analyse par ICP-AES

Les analyses par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*) permettent d'obtenir sur un même échantillon les teneurs totales ($mg.L^{-1}$) en manganèse et autres cations (alcalins, alcalino-terreux, métaux, ...). Par division des teneurs en cations par les teneurs en manganèse, il est possible d'avoir accès aux ratios $cation/manganese$ qui permettront de contraindre les modèles structuraux.

Ces analyses ont été réalisées sur Perkin Elmer Optima 3300DV.

2.3 Diffraction des rayons X sur poudre

La théorie de la diffraction des rayons X sur poudre a déjà été décrite en détail dans deux thèses récemment soutenues dans la même équipe de recherche que celle dans laquelle a eu lieu le présent travail (Ferrage, 2004; Gaillot, 2002), et ne sera donc pas reprise en détail dans ce manuscrit. La présente section ne se veut donc qu'une rapide introduction.

Les diffractogrammes ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre Bruker D5000 équipé d'un détecteur SolX (Baltic Scientific Instruments) et en utilisant la longueur d'onde $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Typiquement, les diffractogrammes ont été acquis sur la zone $5-80^\circ 2\theta_{Cu K\alpha}$, avec des pas d'échantillonnage de $0,04^\circ$, avec un temps de comptage de 40 secondes par pas, du fait du faible pouvoir diffractant des échantillons, illustré sur la Fig. 2.1.

2.3.1 Indexation des diffractogrammes, indices de Miller

Un cristal est un solide défini par une maille, qui en forme le « motif élémentaire ». Le volume de la maille se définit par trois vecteurs non colinéaires. Le motif de la maille est composé d'atomes dont la nature, la position et le taux d'occupation sont définis.

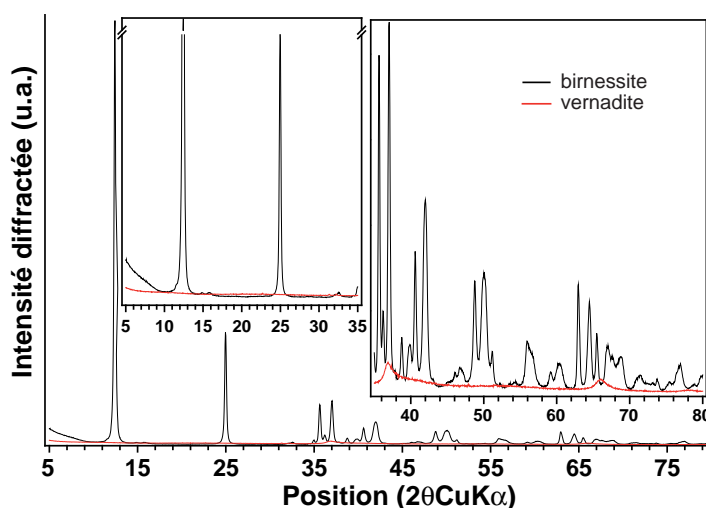


Fig. 2.1 – Comparaison de l'intensité diffractée par la birnessite sodique (NaBi, trait noir, Lanson *et al.*, 2002a) et une vernadite (IRB20-2-1, trait rouge). Temps de comptage, pas d'échantillonnage et quantité de matière identiques.

Le cristal est formé de la répétition périodique de la maille élémentaire dans les trois directions x , y et z de l'espace.

Dans ce manuscrit, les diffratogrammes des phyllomanganates seront systématiquement indexés selon une maille centrée C , illustrée dans la Fig. 2.2.

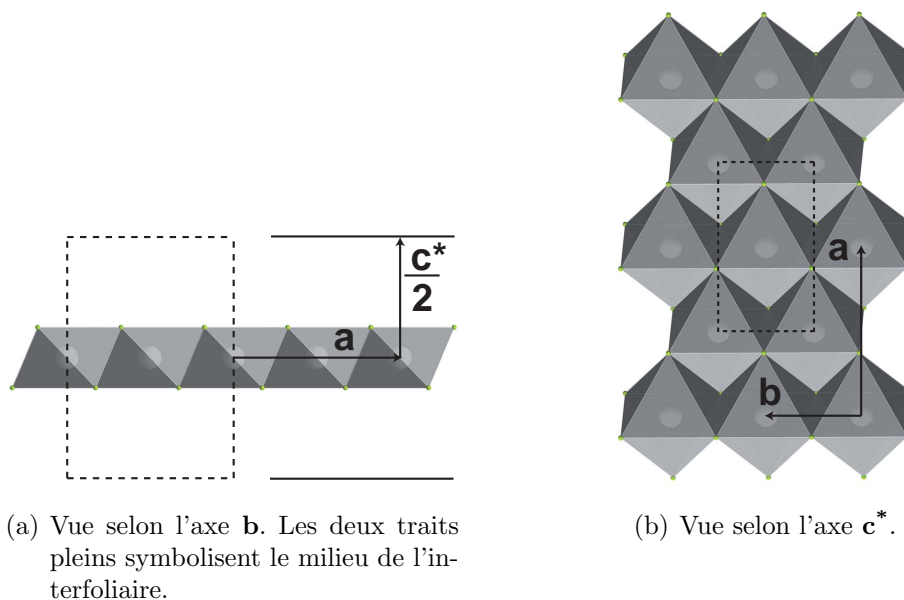


Fig. 2.2 – Vue de la maille centrée des phyllomanganates, dont la projection est représentée en traits pointillés, employée pour décrire les phyllomanganates étudiés dans ce manuscrit. Les sphères blanches sont des atomes de manganèse, les sommets des octaèdres sont formés d'atomes d'oxygène.

La maille est donc centrée sur une position atomique de manganèse du feuillet, et s'étend selon c^* du milieu d'un interfoliaire au milieu d'un interfoliaire. Il a été choisi d'utiliser

pour l'ensemble du travail un système d'axes orthogonal, c'est à dire $\widehat{\mathbf{a}-\mathbf{b}} = 90$ degrés. Ce système a été choisi car il permet de représenter les deux symétries de maille (hexagonale et orthogonale) observées jusqu'ici pour la birnessite.

Les échantillons étudiés présentant un caractère turbostratique, il n'était pas possible de définir un axe \mathbf{c} . Le troisième axe employé sera donc systématiquement \mathbf{c}^* ($\mathbf{a} \perp \mathbf{c}^*$ et $\mathbf{b} \perp \mathbf{c}^*$).

Si le caractère turbostratique des échantillons rend inexistante la périodicité tri-dimensionnelle, il existe toujours une périodicité dans le plan du feuillet (plan $\mathbf{a-b}$), périodicité qui peut se décrire selon les notions classiques, notamment les indices de Miller, qui permettent de localiser dans l'espace les différents plans atomiques du cristal. Les plans se définissent par :

$$hx + ky + lz = t \quad (2.3)$$

Ils coupent les axes cristallographiques aux coordonnées :

$$x = \frac{t}{h} \quad (2.4a)$$

$$y = \frac{t}{k} \quad (2.4b)$$

$$z = \frac{t}{l} \quad (2.4c)$$

Un exemple d'un plan d'indices de Miller hkl et son application au plan $(0,2,0)$ est présentée dans la Fig. 2.3.

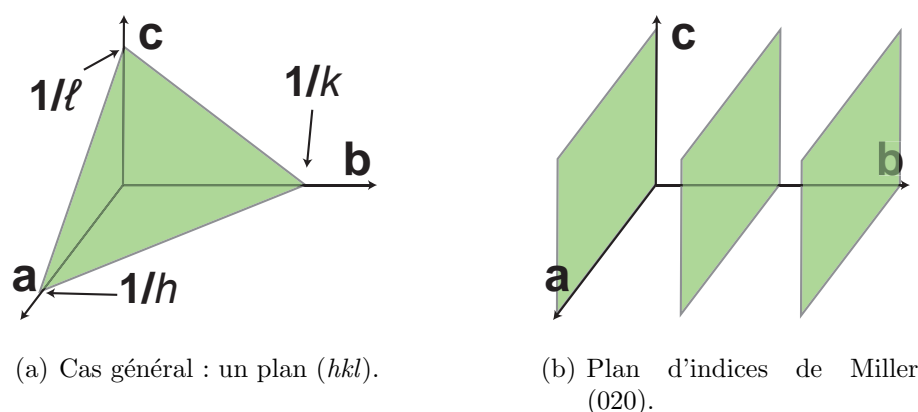


Fig. 2.3 – Représentation graphique des indices de Miller. Voir le texte pour plus de détails.

2.3.2 Loi de Bragg

Lorsqu'un faisceau de rayons X atteint un échantillon, l'intensité reçue par les atomes est rétrodiffusée dans toutes les directions de l'espace. Or, dans la matière cristallisée, il

existe des plans atomiques qui vont admettre un angle de rétrodiffusion pour lequel les ondes seront en phases après diffusion.

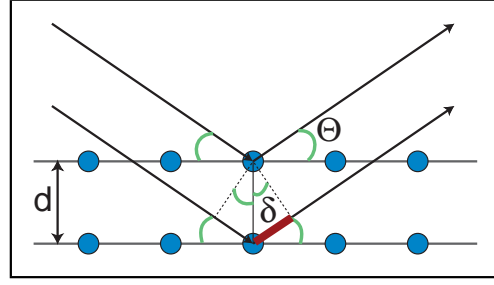


Fig. 2.4 – Illustration de la loi de Bragg. Un faisceau incident atteint l'échantillon, qui réémet en interférence cohérente pour un angle précis.

Pour que les ondes soient en phase après rétrodiffusion, il faut que la différence de marche δ entre ces deux ondes soit égale à $n \times \lambda$, avec n entier (Fig. 2.4).

Donc

$$2 \times \delta = n \times \lambda$$

Or,

$$\sin(\theta) = \frac{\delta}{d}$$

D'où la loi de Bragg :

$$2 \times d \times \sin\theta = n \times \lambda \quad (2.5)$$

2.3.3 Introduction au formalisme de diffraction

L'intensité diffractée par une poudre composée de cristaux de tailles finies et orientés aléatoirement peut s'écrire (Bish et Post, 1990) sous la forme :

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{N_1 \times N_2 \times N_3} \times \sum_{\gamma_1=0}^{\gamma_1=90} 2 \times \pi \times R_1 \sum_{\gamma_2=0}^{\gamma_2=180} |F(hkl)|^2 \times \Phi_1 \times \Phi_2 \times \Phi_3 \times \Delta\gamma_1 \times \Delta\gamma_2 \quad (2.6)$$

L'Équation 2.6 comporte les variables suivantes :

- θ : angle de rétrodiffusion.
- N_1 , N_2 et N_3 : nombre de mailles répétées de façon cohérentes suivant les directions x, y et z de l'espace réel.
- γ_1 et γ_2 : angles d'intégration de l'intensité dans l'espace réciproque.
- $R_1 = 1/d \times \cos(\gamma_1)$, avec $d = \lambda/2 \times \sin(\theta)$.
- $F(hkl)$: facteur de structure.
- Φ_1 , Φ_2 et Φ_3 : fonction d'interférence selon x, y et z

À noter, les relations liant les indices de Miller à d , γ_1 et γ_2 et aux paramètres de maille **a**, **b** et **c**. β représente l'angle entre **c** et **a**.

$$h = \mathbf{a} \times \sin(\beta) \times \left(R_1 \times \cos(\gamma_2) - \frac{\sin(\gamma_1)}{d \times \tan(180 - \beta)} \right) \quad (2.7a)$$

$$k = R_1 \times \mathbf{b} \times \sin(\gamma_2) \quad (2.7b)$$

$$l = \frac{\mathbf{c}}{d} \times \sin(\gamma_1) \quad (2.7c)$$

En première approche, l'Équation 2.6 contient trois contributions : le facteur de Lorentz-polarisation, le facteur de structure et la fonction d'interférence, toutes trois décrites ci-dessous.

Facteur de Lorentz-polarisation

Ce facteur est implicitement contenu dans le terme $1 + \cos^2 2\theta / \sin \theta$. Il est notamment fonction de la géométrie de l'expérience, et rend en particulier compte de l'augmentation de l'intensité aux petits angles. Cette augmentation est notamment liée à la polarisation du faisceau de rayons X à la suite de leur interaction avec l'échantillon.

Facteur de structure

Le facteur de structure rend compte du motif de la maille, c'est-à-dire de l'organisation et de la nature chimique des éléments qu'elle contient. Il se calcule pour chaque réflexion hkl selon la relation :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^m n_j \times f_j \times \cos[2 \times \pi \times (h \times x_j + k \times y_j + l \times z_j)] \quad (2.8)$$

Dans cette équation, qui suppose une maille centro-symétrique, x , y et z représentent les coordonnées de l'atome j (exprimées en fraction de la maille) et n_j le nombre d'atomes à cette position. f_j représente quant à lui le facteur de diffusion de l'atome j . Il décrit le pouvoir de diffusion de l'atome en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$. Dans ce manuscrit, les valeurs employées sont des valeurs tabulées extraites de Waasmaier et Kirfel (1995). Cependant, ces valeurs ne tiennent pas compte de l'agitation thermique qui réduit le pouvoir de diffusion avec l'augmentation de θ .

Il est donc nécessaire de tenir compte de ce paramètre via le facteur de Debye-Waller B , qui est introduit par la relation :

$$f_T = f_0 \times e^{\frac{-B \times \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.9)$$

Où f_T est le facteur de diffusion à une température T , et f_0 le facteur de diffusion issu de Waasmaier et Kirfel (1995).

Notons finalement que le facteur de Debye-Waller peut être relié à une amplitude moyenne de vibration $\langle u_{av} \rangle$ pour un atome considéré (Shashikala *et al.*, 1993) :

$$B = \frac{8 \times \pi^2}{\langle u_{av}^2 \rangle} \quad (2.10)$$

Fonction d'interférence

Les fonctions d'interférence selon x , y et z s'expriment :

$$\Phi_1 = \frac{\sin^2(\pi \times h \times N_1)}{\sin^2(\pi \times h)} \quad (2.11a)$$

$$\Phi_2 = \frac{\sin^2(\pi \times k \times N_2)}{\sin^2(\pi \times k)} \quad (2.11b)$$

$$\Phi_3 = \frac{\sin^2(\pi \times l \times N_3)}{\sin^2(\pi \times l)} \quad (2.11c)$$

La fonction d'interférence traduit la périodicité du système, elle est donc indépendante de la densité et de la localisation de la charge électronique dans la maille.

Dans le cas d'un minéral lamellaire turbostratique, le nombre N_3 de mailles répétées de façon cohérente selon z sera égal à 1, et la fonction d'interférence Φ_3 sera donc constante et égale à 1.

Le logiciel utilisé pour le calcul des diffractogrammes théoriques utilise une approximation de ces formules, ce qui induit une sous-estimation de l'intensité diffractée dans la zone petits-angles de chaque bande calculée (Yang et Frindt, 1996). Cette approximation n'a cependant aucune conséquence lors de la simulation de diffractogrammes expérimentaux car l'approximation n'affecte qu'une zone angulaire limitée et qui n'est de plus pas modulée dans les diffractogrammes expérimentaux. Cet effet est discuté plus en détail dans la conclusion de ce manuscrit (Fig. 9.3).

Autres facteur : facteur de forme

Dans toute cette section, nous n'avons pas considéré l'effet de la forme des cristallites sur les diffractogrammes calculés, une description précise de ce phénomène ayant déjà été formulée par Drits et Tchoubar (1990). Notons simplement que dans ce manuscrit, les calculs ont été effectués en supposant que les cristallites ont une forme circulaire dans le plan **a-b**. Les calculs effectués sont cependant valables pour différentes formes de particules dont les dimensions selon **a** et **b** sont semblables, comme expliqué par Brindley et Mering (1951) :

“[...] pour les particules hexagonales et carrées, la fonction $T(X)$ [facteur de forme] ne varie que très peu [...]. Pour ces deux formes on peut utiliser sans inconvénient les valeurs de $T(X)$ données pour un cercle d'aire équivalente.”

2.3.4 Notion de « désordre structural »

Le minéral étudié dans ce manuscrit (vernadite) ainsi que son analogue synthétique (δ - MnO_2) sont dits « désordonnés » (§ 1.5.2, page 31). Cependant, le nom de « désordre », ici dans les phyllomanganates, recouvre plusieurs phénomènes physiques. Dans cette section, l'attention sera portée sur les trois principaux types de « désordre » rencontrés dans la bibliographie : désordre structural déduit de la largeur à mi-hauteur de pics de diffraction, interstratification et défauts d'empilement aléatoire.

Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction

La largeur à mi-hauteur (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) des pics de Bragg de diffractogrammes expérimentaux est parfois prise comme indicateur du niveau de « désordre structural » (par ex. Kim et Chung, 2003), l'hypothèse sous-jacente faite par ces auteurs étant alors dans ce cas que plus la largeur à mi-hauteur est grande, plus la cristallinité est faible, et donc plus le niveau de désordre structural est élevé. En effet, la largeur à mi-hauteur est un bon indicateur du niveau de cristallinité de structures relativement bien contraintes, et elle peut-être reliée à la taille des cristallites, moyennant approximations, par la loi de Scherrer :

$$H = \frac{k \times \lambda}{\tau \times \cos(\theta)} \quad (2.12)$$

Dans cette formule, k est un facteur de forme (égal à 1 si l'on utilise la largeur intégrale et 0,89 si l'on utilise la largeur à mi-hauteur), λ représente la longueur d'onde et τ la largeur des cristallites. Lorsque la taille des cristallites diminue, il y aura donc élargissement des raies de Bragg.

Ce type de « désordre » relève donc directement d'une faible cristallinité, mais non du désordre structural, et ne donne pas d'informations à l'échelle de la maille. Notons que d'autres facteurs, non évoqués ici, peuvent conduire à l'élargissement des raies de Bragg, comme les contraintes dans la maille (Warren et Averbach, 1950).

Interstratification – Fautes d'empilement définies

L'interstratification est le deuxième type de « désordre » pouvant être rencontré dans un cristal, et est cette fois-ci de nature strictement structurale.

Elle consiste en l'empilement, avec des probabilités de succession aléatoires ou définies, de plusieurs feuillets de types différents ou d'un même type de feuillet, avec des translations et/ou des rotations définies entre chaque type de feuillet. La théorie décrivant l'effet de l'interstratification sur les diffractogrammes a été donnée par Drits et Tchoubar (1990), et une introduction à l'effet des différents types d'interstratification a déjà été proposé par Gaillot (2002). Dans cette section, nous ne reprendrons que l'effet d'une interstratification de deux feuillets de même type, avec translation entre chacun de ces deux feuillets, sur

un diffractogramme de rayons X.

Afin de décrire une telle interstratification, six paramètres physiques sont nécessaires :

- W_A et W_B : abondance du feuillet de type A et de type B dans la structure. Dans notre exemple, les deux feuillets seront de nature chimique identique et se distingueront par leur vecteur de translation entre deux feuillets successifs.
- P_{AA} , P_{BB} , P_{AB} , P_{BA} : probabilités respectives qu'un feuillet de type A succède à un feuillet de type A, qu'un type B succède à un type B, un B à un A et finalement un A à un B.

Ces six variables sont liées entre elles, et peuvent toutes être calculées à partir des seules abondances W_A et probabilités de succession P_{AA} par les relations suivantes :

$$W_A + W_B = 1 \quad (2.13a)$$

$$P_{AA} + P_{AB} = 1 \quad (2.13b)$$

$$P_{BA} + P_{BB} = 1 \quad (2.13c)$$

$$W_A \times P_{AB} = W_B \times P_{BA} \quad (2.13d)$$

Il est maintenant possible de définir les différents types d'empilement à deux feuillets, qui se visualisent bien en représentant la probabilité de succession $P_{AA} = f(W_A)$.

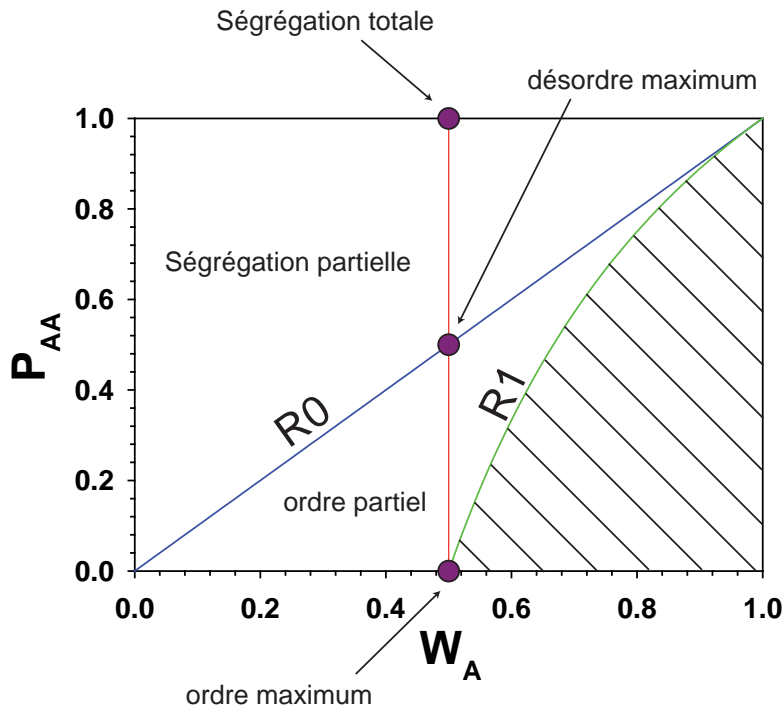


Fig. 2.5 – Représentation du champ de possibilités des probabilités P_{AA} en fonction de l'abondance du feuillet A (W_A) dans un système à deux feuillets.

On peut voir sur la Fig. 2.5 qu'il existe trois principaux types d'empilement :

- ① $P_{AA} = P_{BB} = 1$. Lorsque les probabilités qu'un feuillet A succède à un feuillet A sont de 100% et égales à la probabilité qu'un feuillet B succède à un feuillet B, il y a ségrégation physique. Dans cette configuration, il existe dans l'échantillon deux types de particules distincts : une partie des particules est composée de seuls feuillets A empilés, alors que les autres particules sont uniquement composées de feuillets de type B.

- ② $P_{AA} = 0$ (ou $P_{BB} = 0$). Lorsque les probabilités qu'un feuillet d'un type statistiquement minoritaire dans l'échantillon succède à autre feuillet du même type sont égales à 0, alors on est dans le cas de l'ordre maximum, deux feuillets minoritaires ne peuvent donc se succéder. Cette zone est signalée par la courbe R1 dans la Fig. 2.5.

- ③ $P_{AA} = W_A$. L'empilement totalement aléatoire se définit lorsque les probabilités qu'un feuillet d'un type succède à un autre feuillet du même type sont égales à son taux de présence. Cette zone est signalée par la droite R0 dans la Fig. 2.5.

Tous ces types d'interstratification (sauf le mode R1 avec $W_A = W_B = 50\%$) engendrent un déplacement des raies hkl des diffractogrammes et une perte de rationalité des raies de même indice hk .

Afin d'illustrer cet effet, une structure théorique a été construite. La structure atomique est décrite dans la Table 2.1.

Atome	x	y	z	Occ.
Mn _{feuille} (Mn1)	0	0	0	0,83
O _{Mn1} (O1)	0,333	0	0,139	2
^{TC} Mn (Mn2)	0	0	0,299	0,17
O _{Mn2} (O2)	-0,333	0	0,472	0,51
H ₂ O _{interfeuille} (O3)	0,2	0	0,5	0,12

Tab. 2.1 – Modèle théorique construit afin d'illustrer les notions de désordre structural et leur effet sur les diffractogrammes de rayons X. Les paramètres de maille sont $\mathbf{b} = 2,852\text{\AA}$, $\mathbf{c} = 7,2\text{\AA}$ $\mathbf{a} = \sqrt{3} \times \mathbf{b}$ et la taille moyenne des domaines cohérents, supposés circulaires dans le plan $\mathbf{a-b}$, est de 100\AA de rayon.

Le modèle construit suppose initialement un empilement 1H (vecteur de translation d'un feuillet à l'autre $= (\vec{0}, \vec{0}, \vec{c^*})$), et des fautes d'empilement type 3R (vecteur de translation $(-\vec{a}/3, \vec{0}, \vec{c^*})$) sont introduites avec des proportions W_B , en supposant un désordre aléatoire ($W_A = P_{AA}$). Les effets de ces fautes d'empilement sont illustrés dans la Fig. 2.6. Cette figure montre que l'interstratification induit des modifications des intensités relatives des raies de Bragg, visibles par exemple sur les intensités relatives des raies (200,110) et (201,111). Elle conduit également à perte de la rationalité des pics.

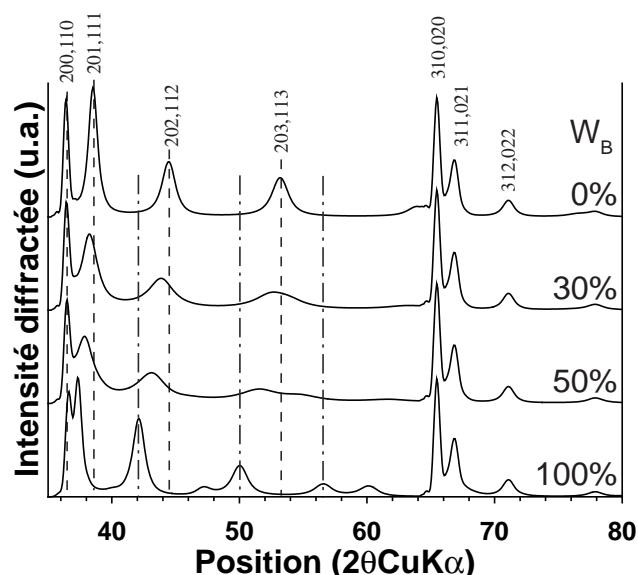


Fig. 2.6 – Effet de l’introduction de défauts d’empilements sur un diffractogramme de rayons X. W_B représente la proportion de feuillets type 3R dans une structure 1H.

Défaut d’empilement aléatoire

Dernier type de défaut structural présenté dans cette section, les fautes d’empilement aléatoire sont également au cœur de la problématique de ce manuscrit. Ces défauts se définissent par une rotation et/ou une translation aléatoire entre deux feuillets empilés. Ces types de défauts peuvent affecter de 0 à 100% des feuillets empilés, et se définissent par le facteur W_R , qui traduit la probabilité d’un tel défaut entre deux feuillets successifs dans la structure. Dans le cas où tous les feuillets sont empilés de façon aléatoire dans la structure ($W_R = 100\%$), on parlera alors de structure « turbostratique ».

L’effet de ces défauts structuraux sur un diffractogramme est illustré dans la Fig. 2.7.

La présence de défauts d’empilement aléatoire conduit à l’atténuation et à l’élargissement progressifs puis à la perte des réflexions hkl (hors réflexions d’indice $00l$). Pour une structure turbostratique, il ne subsiste donc plus de raies hkl , seules sont présentes des bandes de diffraction (11,20 et 31,02 dans notre cas). Cette constatation a conduit de nombreux auteurs à penser qu’il était impossible d’extraire de l’information structurale précise de ces diffractogrammes (par ex. Holland et Walker, 1996), voire à considérer ces structures comme amorphes.

Cependant, les diffractogrammes de ces composés turbostratiques sont riches en information structurale. Il a été montré récemment (Villalobos *et al.*, 2006; Lanson *et al.*, 2008; Drits *et al.*, 2007) que ces bandes sont fortement sensibles à la nature de la maille (nature, position et taux de présence des espèces chimiques), puisque leur intensité est

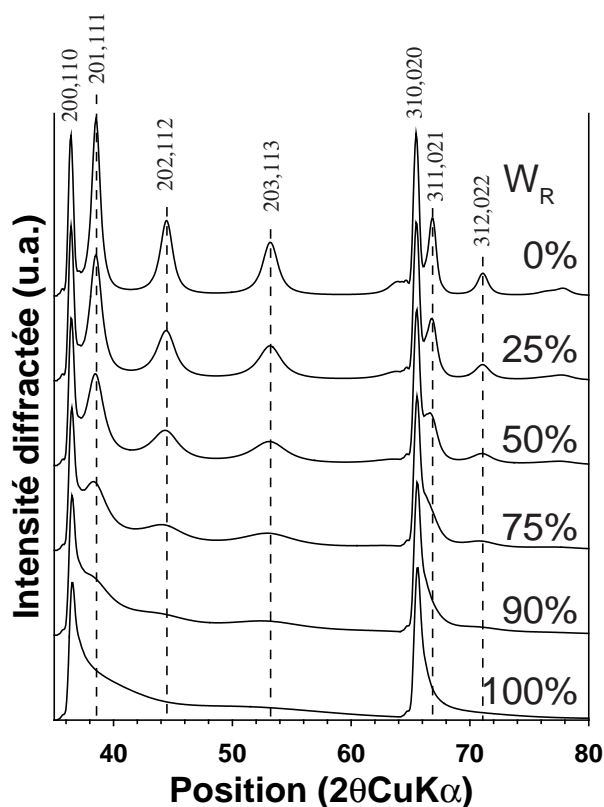


Fig. 2.7 – Effet des défauts d’empilement aléatoire sur un diffractogramme. La proportion de défauts dans la structure varie progressivement, de haut en bas, de 0% à 25%, 50%, 75%, 90% et 100%.

modulée par le facteur de structure. Cette sensibilité est illustrée par quelques exemples dans la Fig. 2.8.

La sensibilité des diffractogrammes à la quantité et position des espèces interfoliaires, ainsi qu’à la taille des domaines cohérents de diffraction est donc importante. Il aurait été également possible d’illustrer la sensibilité des diffractogrammes calculés à la symétrie de la maille (une maille à symétrie orthogonale induit un dédoublement des raies 31 et 02, comme montré par Drits *et al.* (2007) et observé par Webb *et al.* (2005b)) ou encore aux paramètres de maille, sensibilité qui sera décrite dans l’étude consacrée à l’adsorption du nickel sur δ -MnO₂.

2.3.5 Encelade : une nouvelle interface graphique

Tous les diffractogrammes calculés de ce manuscrit l’ont été à l’aide de POWDINT, une version modifiée par Alain Plançon du logiciel CALCIPOW, dont il est l’auteur. Ce logiciel, dont le formalisme et le fonctionnement ont été décrits précédemment (Plançon et Tchoubar, 1976; Plançon, 1981, 2002), permet notamment le calcul de diffractogrammes de structures lamellaires simples ou complexes (par exemple, structures interstratifiées) contenant des quantités variables de défauts d’empilement.

Cependant, ce logiciel ne permet pas de bénéficier d’une interface graphique. Il a donc

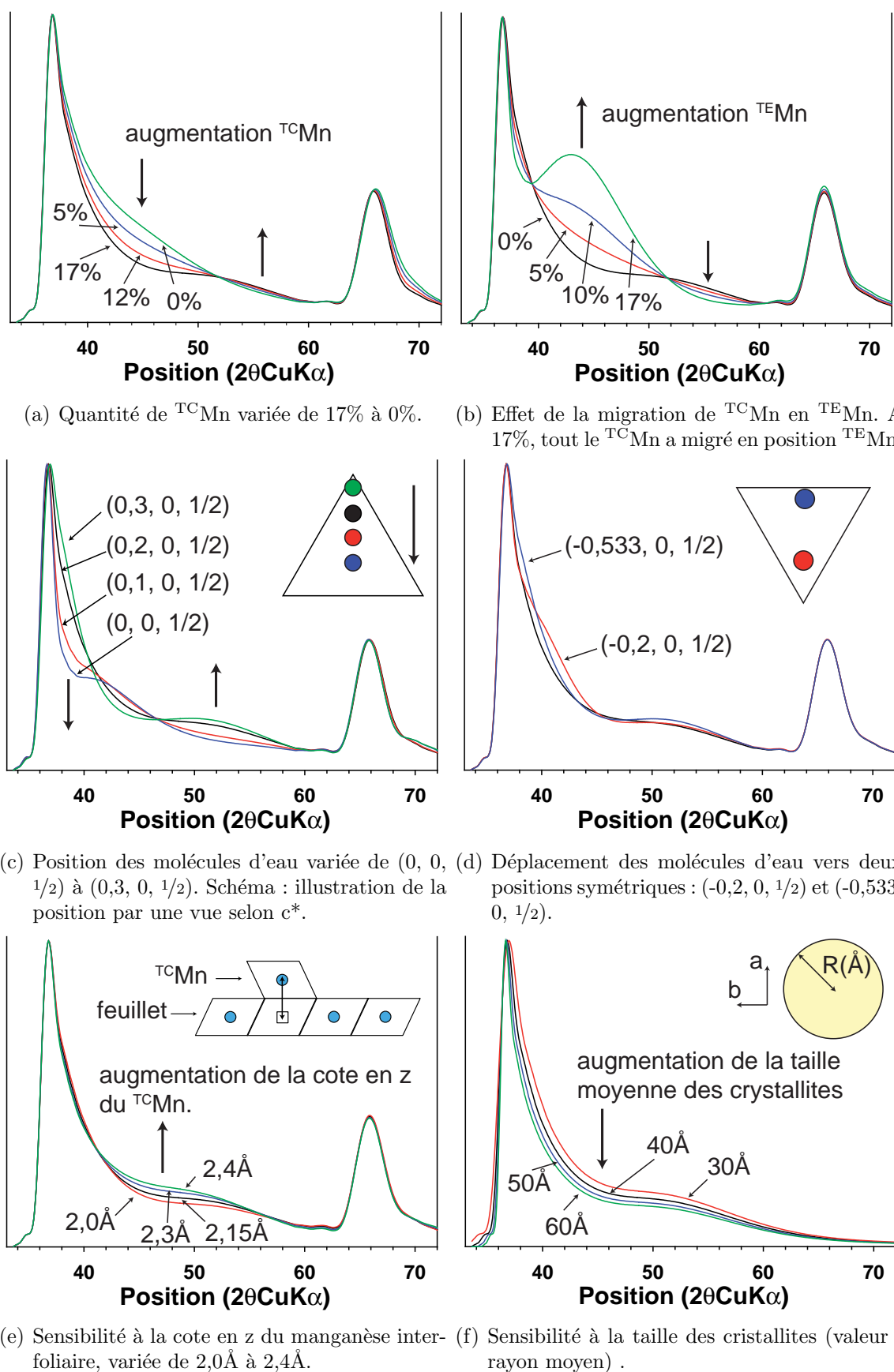


Fig. 2.8 – Diffractogrammes calculés illustrant la sensibilité à différents paramètres structuraux. La structure initiale reprise pour chaque calcul (trait noir) est une particule de CSD moyenne de 40 Å de rayon, dont le feuillet contient 17% de sites vacants recouvert d'un côté ou de l'autre par 17% de ^{74}Mn . L'interfoliaire est également composé de 0,6 H_2O par maille. Voir le texte pour plus de détails.

été développé durant cette thèse une interface graphique, compatible avec les systèmes type MS-Windows et Linux. Cette interface permet de réaliser les opérations de base suivantes :

- ① **Éditer des données expérimentales.** Le logiciel permet d'ouvrir rapidement des données expérimentales, et de les convertir dans son propre format. Il permet ensuite une soustraction graphique de la ligne de base, qui peut être de premier degré (soustraction linéaire), du second ou du troisième ordre. Après soustraction, le logiciel ouvre et trace automatiquement le jeu de données. Il est alors possible de n'afficher que les données éditées, ou d'afficher également les données « brutes » afin de pouvoir comparer. A tout moment, les données brutes peuvent être rechargées pour, par exemple, recommencer les opérations de soustraction de fond continu. L'utilisateur a la possibilité de sauvegarder à tout moment les données qu'il a édité.
- ② **Accès rapide et facile aux paramètres de simulation.** La modification des paramètres de simulation peut se faire soit *via* une fenêtre graphique affichant le fichier « brut », c'est-à-dire celui utilisé par POWDINT pour ses calculs, soit *via* un assistant. Si l'utilisateur souhaite simplement simuler rapidement une structure, alors l'assistant est recommandé. Dans ce mode, il est possible de rajouter ou supprimer en un clic des atomes dans la maille. La sélection de la nature de l'atome se fait là encore à l'aide d'un assistant. Dans ce mode, il est également possible de modifier le volume de la maille, la zone angulaire simulée ou encore la taille des cristallites. L'affichage du fichier d'entrée brut est destiné aux utilisateurs confirmés et permet d'avoir accès à l'ensemble des paramètres de simulation, dont certains ne sont pas disponibles avec l'assistant (fonction de forme, fonction d'orientation, etc.)
- ③ **Calcul et historique des opérations.** L'une des principales utilités de ce programme est d'avoir un historique de calcul. En effet, chaque calcul effectué par l'utilisateur est stocké dans un historique, accessible en permanence *via* une fenêtre graphique. Il est possible de supprimer de cette liste des simulations, ou bien d'ajouter très simplement des simulations effectuées précédemment. Pour chaque simulation, la possibilité est offerte à l'utilisateur de choisir si elle doit être affichée ou non et la couleur du tracé. Il est également possible de recharger les paramètres de simulation d'un calcul présent dans cet historique.

Finalement, chaque simulation effectuée par l'utilisateur (données de simulation et résultat) est sauvegardée dans un dossier spécifique et n'est supprimée que sur action spécifique de l'utilisateur. La suppression de l'historique n'entraîne pas, pour plus de sécurité, la destruction des fichiers d'entrée, qui restent donc accessibles.

La fenêtre graphique, dans laquelle sont tracées les données, et ultérieurement les simulations, est interactive : il est possible de zoomer *via* un rectangle de sélection à main levée, de dézoomer ou encore de restreindre l'affichage à une zone angulaire particulière. Un simple clic de la souris sur une simulation en donne le nom, ce qui permet, en cas d'ambiguïté, de la retrouver rapidement dans l'historique.

- ④ **Outils annexes.** En marge des outils de simulation, plusieurs outils permettent de faciliter le traitement des données ou la simulation. En effet, Encelade offre des possibilités diverses, telles que des opérations mathématiques basiques comme additionner des simulations, effectuer des calculs de moindres carrés en simulant le diffractogramme expérimental avec une combinaison de calculs ou interpoler un jeu de données afin de réajuster les abscisses avec un jeu de données de référence.

Il est également possible, via un assistant graphique, de calculer et visualiser des positions équivalentes ou bien, d'un simple bouton, d'exporter les données présentes sur le graphique (données expérimentales et simulations) directement dans le logiciel MS-EXCEL.

Encelade est donc un outil, certes encore rudimentaire, mais qui permet d'optimiser grandement le temps de traitement des simulations et qui pourrait, à terme, permettre de totalement s'affranchir du formalisme spécifique à POWDINT. En l'état, ce logiciel est déjà tout à fait opérationnel, toutes les simulations présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide de cet assistant.

2.3.6 Mesure de la qualité des simulations

Afin d'évaluer la qualité des simulations de diffraction des rayons X effectuées dans ce travail, différents facteurs statistiques tirés de Howard et Preston (1989) ont été employés. Ce sont les facteurs suivants :

$$R_p = \sqrt{\frac{\sum_i [I(2\Theta_i)^{obs} - I(2\Theta_i)^{calc}]^2}{\sum_i [I(2\Theta_i)^{obs}]^2}} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} R_{wp} &= \sqrt{\frac{\sum_i [w(2\Theta_i) \times (I(2\Theta_i)^{obs} - I(2\Theta_i)^{calc})^2]}{\sum_i [w(2\Theta_i) \times (I(2\Theta_i)^{obs})^2]}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum_i \frac{1}{I(2\Theta_i)^{obs}} \times (I(2\Theta_i)^{obs} - I(2\Theta_i)^{calc})^2}{\sum_i I(2\Theta_i)^{obs}}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w(2\Theta_i) \times I(2\Theta_i)^2}} \quad (2.16)$$

$$G.O.F. = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.17)$$

$$\text{Avec } w(2\Theta_i) = \frac{1}{I(2\Theta_i)^{obs}}$$

Où $I(2\Theta_i)^{obs}$ et $I(2\Theta_i)^{calc}$ représentent respectivement les intensités mesurées et cal-

culées à la position $2\Theta_i$, N est égal au nombre de points expérimentaux considérés et P est le nombre de paramètres affinés durant la simulation.

Les facteurs R_p et R_{wp} sont des paramètres dits de « moindre carrés » : ils sont fonction de l'écart entre les données expérimentales et calculées. En conséquence, plus les valeurs de ces deux paramètres sont faibles, plus la simulation est statistiquement proche des données expérimentales. La principale différence entre ces deux facteurs réside dans la pondération ou non ; en effet, le facteur R_p mesure simplement les différences d'intensité, à chaque position angulaire, entre le diffractogramme expérimental et le calculé. En revanche, le facteur R_{wp} pondère cet écart par un facteur w , qui donne un point d'autant plus grand à la mesure que l'intensité est faible.

R_{exp} donne pour sa part une estimation du « bruit statistique », et donc de la meilleure valeur de R_{wp} que l'on peut théoriquement attendre.

Pour une simulation de très bonne qualité, le G.o.F. (« *Goodness Of Fit* ») est donc proche de 1, alors qu'il a des valeurs élevées lorsque la simulation reproduit mal les données expérimentales. Classiquement, la simulation est considérée comme valide lorsque le G.o.F. est inférieur ou égal à 3. Il faut cependant noter que la définition de ce paramètre est floue, beaucoup d'auteurs considérant que le G.o.F. est égal au rapport entre R_{wp} et R_{exp} , soit la racine carrée de la valeur employée dans cette étude.

2.4 Spectroscopies XANES et EXAFS

L'ensemble des données EXAFS présentées dans ce manuscrit ont été acquises par Alain Manceau soit à l'ALS (*Advanced Light Source, Berkeley, E.U.A.*) soit à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France*). Tout comme les autres sections de ce chapitre « Méthodes de caractérisation », les principes de spectrométrie XANES et EXAFS ne seront que brièvement rappelés. De plus amples développements théoriques et pratiques sont disponibles dans de nombreux ouvrages ou publications de journaux scientifiques (par ex. Teo, 1986; Koningsberger et Prins, 1988).

2.4.1 Principe de mesure

Les spectroscopies XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) se basent sur le principe de l'interaction entre les rayons X et la matière. Lorsqu'un faisceau (ici de rayons X) traverse un échantillon, il est possible de définir l'intensité reçue en transmission selon la loi de Beer-Lambert, qui est :

$$I = I_0 \times e^{-\mu \times x} \quad (2.18)$$

Dans cette équation, I est l'intensité reçue en transmission, I_0 représente l'énergie incidente, μ le coefficient d'absorption linéaire et x l'épaisseur d'échantillon traversée par le faisceau.

La fonction représentant l'absorption totale $\mu \times x$ en fonction de l'énergie, devrait donc être monotone décroissante, mais présente des discontinuités liées à la composition chimique de l'échantillon. En effet, certaines valeurs d'énergie vont correspondre à des énergies de liaison d'électrons du cœur d'atomes composant l'échantillon, notée E_0 . La fonction sera donc en réalité décroissante jusqu'à atteindre une énergie de liaison, moment auquel elle augmentera très rapidement. Si l'on est dans le cas d'un échantillon gazeux, la fonction recommencera ensuite à décroître de façon monotone, jusqu'à atteindre un nouveau seuil. En revanche, dans le cas d'un solide, la décroissance présentera des oscillations qui se propageront sur plusieurs centaines d'eV après le seuil d'absorption. Ces oscillations sont due à l'interaction entre une onde électromagnétique émise par l'atome absorbant et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins. Grâce à ces modulations, il est possible d'obtenir des informations sur la structure de l'échantillon.

On peut diviser le spectre obtenu en trois régions, qui se définissent par rapport à l'énergie E_0 de liaison des électrons de cœur de l'atome considéré.

- ① **Région pré-seuil.** Dans cet intervalle d'énergie, E est inférieure à l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome, qui n'absorbent donc pas l'énergie incidente. La fonction $\mu_0 = f(E)$, qui représente l'absorption par la matrice de l'échantillon présente donc une décroissance monotone.
- ② **XANES.** La région XANES est facilement identifiable : l'absorption augmente très rapidement, ce qui forme un « saut » dans la fonction. Tant que E est inférieure à E_0 , l'électron de cœur est excité, mais n'est pas éjecté de l'atome. Cette région énergétique permet d'acquérir des informations sur la structure de l'atome, et notamment sa configuration électronique. Lorsque E passe la valeur de E_0 , et jusqu'à environ 50 eV après E_0 , alors l'électron de cœur est éjecté de l'atome, et il se retrouve dans le continuum. Comme l'énergie fournie n'est que faiblement supérieure à E_0 , l'électron aura une faible énergie cinétique. De fait, son libre parcours moyen sera très grand, et pourra sonder de grandes distances autour de l'atome émetteur. Le signal XANES est donc fortement dépendant des effets de diffusion multiple dans l'échantillon.

La théorie entourant la spectroscopie XANES est donc complexe, et l'analyse de données se fait le plus souvent par combinaison de spectres de référence. De plus, pour un élément chimique donné, la position du saut d'énergie sera dépendante du degré d'oxydation de cette espèce. Plus le degré d'oxydation sera élevé, plus l'énergie à fournir pour parvenir à éjecter un photoélectron sera élevée. A titre d'exemple, la Fig. 2.9 montre trois spectres utilisés dans ce manuscrit comme références pour des combinaisons linéaires. Il s'agit de manganèse divalent (Mn^{2+} adsorbé sur des parois d'ascomycètes), trivalent (Mn^{3+} cristallisé sous forme de feitknechte) et tétravalent

(Mn^{4+} sous forme de chalcophanite).

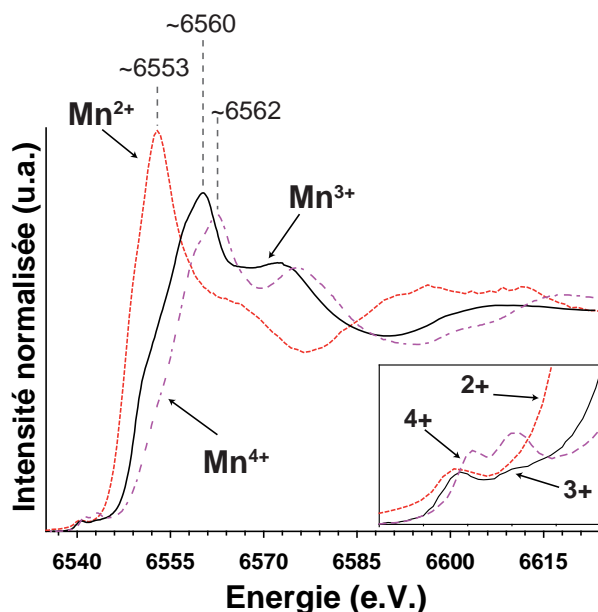


Fig. 2.9 – Illustration de sensibilité de la spectrométrie XANES au degré d’oxydation, par le biais de différents standards de manganèse. Trait tireté rouge : Mn^{2+} adsorbé sur des ascomycètes; trait noir continu : feitknechite; trait rose discontinu : chalcophanite. Encadré : agrandissement de la zone 6537-6547 eV illustrant les variations du pré-pic.

Le degré d’oxydation conditionne la position du maximum, mais la structure électronique du manganèse et la structure du cristal induisent également des variations fortes des oscillations post-maximum et des caractéristiques de pré-pic très différentes.

En conclusion, la spectroscopie XANES permet de fournir une sonde chimique sélective du degré d’oxydation et de la géométrie de la coordination.

- ③ **EXAFS.** La zone EXAFS s’étend de $\sim 50\text{eV}$ à $\sim 1000\text{eV}$ après E_0 . Dans cette zone, le photoélectron est éjecté dans le continuum avec une énergie cinétique suffisante pour interagir avec les atomes voisins de l’atome émetteur si ce dernier n’est pas isolé. C’est l’interférence entre photoélectrons incidents et rétrodiffusés qui est à l’origine des oscillations EXAFS qui modulent l’absorption μ_1 de l’atome absorbeur. La fonction d’interférence χ rendant compte des oscillations EXAFS est reliée au coefficient d’absorption μ_1 selon la relation

$$\mu = \mu_1 \times (1 + \chi) \quad (2.19)$$

La représentation de l’amplitude du spectre EXAFS se fait traditionnellement selon le vecteur d’onde k (\AA^{-1}), défini par :

$$k = \sqrt{\frac{2 \times m \times E}{\hbar^2}} \quad (2.20)$$

Le signal EXAFS, dans le formalisme d’onde sphérique et la diffusion simple, peut

s'écrire comme :

$$\chi(k) = -S_0^2 \times \sum_i \frac{N_i}{k \times R_i^2} |\phi_i(\pi, k)| \times e^{-2 \times \sigma_i^2 \times k^2} \times e^{\frac{-2 \times R_i}{e^{\lambda(k)}}} \times \sin[2 \times k \times R_i + \varphi(k)_i + 2\delta_c(k)] \quad (2.21)$$

Avec :

- S_0^2 : Facteur de réduction d'amplitude dû aux effets multiélectroniques.
- N_i : Nombre d'atomes composant une couche atomique autour de l'atome émetteur.
- R_i : Distance effective entre l'atome émetteur et le rétrodiffuseur.
- $|\phi_i(\pi, k)|$: Amplitude de rétrodiffusion des atomes de la couche i .
- σ_i : Facteur de Debye. Ce terme rend compte du déplacement relatif entre les atomes de la couche i et l'atome émetteur. Il est donc conditionné par le désordre structural (répartition des positions autour d'une valeur moyenne) et le désordre dynamique (agitation thermique).
- λ : Libre parcours moyen du photoélectron.
- $\delta_c(k)$: Déphasage lié à la traversée du potentiel de l'atome émetteur.
- $\varphi_i(k)$: Déphasage provoqué par l'atome rétrodiffuseur.

L'équation EXAFS présentée (Équation 2.21) n'étant qu'une version « simplifiée » de l'équation générale, elle n'est valable que moyennant une série d'hypothèses :

- Le photoélectron est éjecté d'un niveau s.
- La transition est de nature dipolaire.
- Pas d'interaction entre les électrons (seul l'électron s participe au processus d'absorption).
- Les fonctions d'onde du photoélectron sont mono-électroniques.
- Le potentiel des atomes est de symétrie sphérique.
- L'onde sortante est sphérique.
- La distribution des distances est harmonique et suit une distribution gaussienne.
- Pas de diffusion multiple.

2.4.2 Extraction d'un spectre EXAFS

L'extraction d'un spectre EXAFS se fait en plusieurs étapes illustrées dans la Fig. 2.10. Pour cet exemple, le spectre est celui de la birnessite acide (HBi – Silvester *et al.*, 1997).

La première étape (Fig. 2.10(a)) consiste à soustraire du signal l'absorption de la matrice (μ_0), en extrapolant, par une fonction que l'on a choisi linéaire, la zone pré-seuil ($E < E_0$). Dans un deuxième temps, il est nécessaire de normaliser le spectre par rapport à E_0 , que l'on choisit égal à la mi-hauteur du saut d'absorption (Fig. 2.10(b)), et qui permet de représenter le spectre dans l'espace du vecteur d'onde et de soustraire la contribution de l'absorption par l'atome absorbeur dans la zone après seuil. Pour ce dernier point, la fonction μ_1 est approchée par une fonction « spline », qui est constituée de

polynômes du troisième degré joints entre eux (Fig. 2.10(c)). Il est absolument crucial pour l'intercomparaison des données que cette fonction soit toujours déterminée et extraite de la même manière. Notons également que cette étape d'extraction doit être très soignée, car une fonction spline mal choisie pourrait amener à soustraire une contribution EXAFS.

Le spectre obtenu après toutes ces étapes de soustraction et de normalisation est fonction $\chi = f(k)$, qui présentera un amortissement croissant avec l'augmentation de k . Pour remédier à cet effet, la fonction est fréquemment multipliée par k^n , où n est généralement égal à 3 dans la littérature pour les phyllomanganates. La fonction obtenue est représentée dans la Fig. 2.10(d)).

Il est ensuite courant d'opérer une transformée de Fourier sur ce signal afin de pouvoir représenter le spectre non plus dans l'espace réciproque mais dans l'espace réel, visualiser les différentes fréquences présentes dans l'échantillon et effectuer des simulations sur une partie spécifique du spectre.

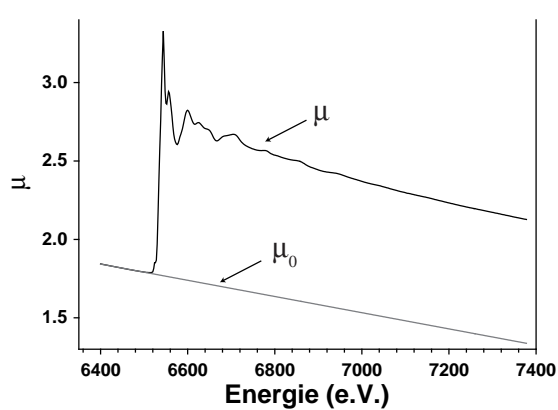
Finalement, il est important de noter qu'une transformée de Fourier d'un signal borné entraîne des effets de coupure, qui se manifestent par les lobes dans la transformée de Fourier (espace réel) du signal. Afin d'atténuer cet effet, le signal en k est multiplié par une « fenêtre » qui est nulle à l'infini avant d'opérer la transformée. Dans ce manuscrit, il a été choisi d'utiliser une fenêtre de Kaiser (paramètre de fenêtre $\tau = 3$), qui présente l'avantage de réduire significativement l'intensité des lobes secondaires (Manceau et Combes, 1988).

2.4.3 EXAFS : description du signal en R. Exemple d'application.

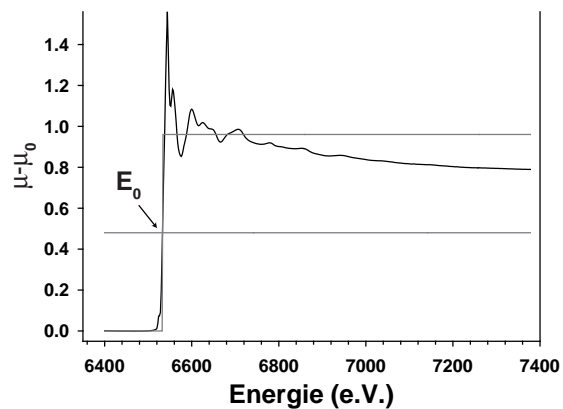
Un spectre EXAFS dépouillé est donc une fonction $\chi(k)$, sur laquelle il est possible d'opérer une transformée de Fourier. On obtient donc un signal dans l'espace R dont les pics représentent les principales fréquences présentes dans le spectre $\chi(k)$. Afin d'expliquer la méthodologie employée dans ce manuscrit pour le traitement des données EXAFS, nous reprendrons dans cette section le spectre dépouillé dans le § 2.4.2, page 58 et présenté dans la Fig. 2.10(e), pour nous focaliser sur la méthode ayant permis l'identification des principales fréquences du spectre ainsi que sur la simulation des deux premières couches atomiques.

A faible distance R ($\sim 0.35 \text{ \AA}$), les fréquences dominantes correspondent à des chemins de diffusion simple, c'est à dire que le photoélectron ne parcourt qu'un seul chemin atome émetteur - atome rétrodiffuseur - atome émetteur. Le spectre pourra donc être simulé par une somme de chemins de diffusion simple. Pour les distances plus grandes, les effets de diffusion multiple (plusieurs atomes rétrodiffuseurs impliqués) vont devenir de plus en plus importants et ne pourront plus être négligés lors de l'analyse du spectre.

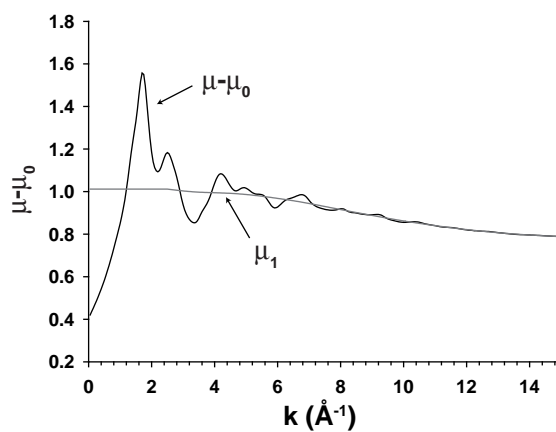
Il est important de noter que la distance « lue » dans l'espace réel n'est pas celle réellement parcourue par le photoélectron. En effet, les termes de déphasage δ_c et φ_i (Équation 2.21) entraînent un « décalage » des distances, qui apparaissent typiquement de l'ordre de 0.4 \AA (pour les premiers chemins de diffusion simple, dans les phyllomanganates)



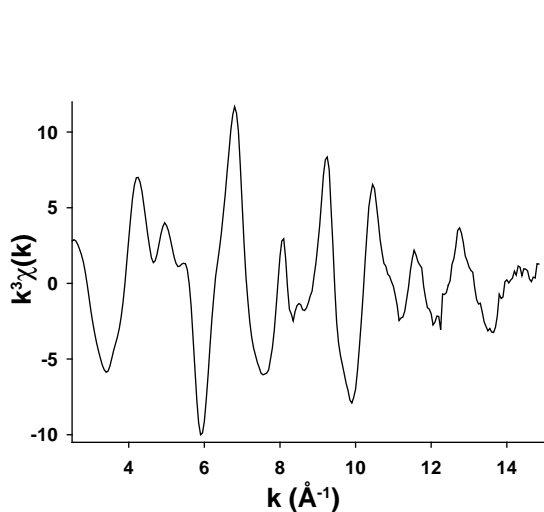
(a) Soustraction de μ_0



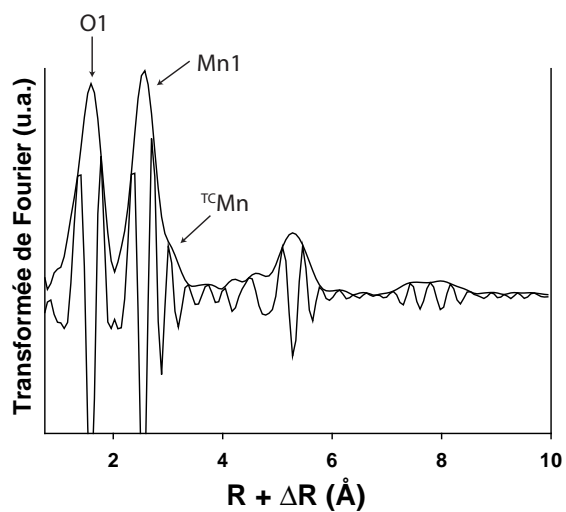
(b) Identification du point E_0



(c) Extraction de μ_1 par une fonction spline



(d) Fonction $\chi(k)$ obtenue.



(e) Transformée de Fourier de la fonction $\chi(k) \times$ fenêtre

Fig. 2.10 – Étapes d'extraction d'un spectre EXAFS.

plus courtes qu'elles ne le sont réellement.

Formant l'hypothèse que l'on est en présence d'un phyllomanganate, et sachant que le spectre a été enregistré au seuil K du manganèse, il est intéressant de se représenter les principales distances interatomiques qui pourraient expliquer les fréquences observées dans l'espace réel. Les principales distances impliquant le manganèse foliaire sont représentées dans la Fig. 2.12.

Les deux premiers pics visibles dans l'espace réel à $\sim 1,6\text{\AA}$ et $\sim 2,6\text{\AA}$ peuvent donc être respectivement attribués à la première couche d'atomes d'oxygène située à $\sim 1,9\text{\AA}$ et la première couche d'atomes de manganèse à $\sim 2,8\text{\AA}$. L'épaule du deuxième pic peut quant à lui être attribué soit à la première couche de ^{55}Mn à $\sim 3,5\text{\AA}$, soit à la deuxième couche d'atomes d'oxygène à $\sim 3,45\text{\AA}$.

Après cette étape de détermination qualitative, il apparaît intéressant de vérifier par le calcul les hypothèses émises. Pour ce faire, une transformée de Fourier inverse est opérée sur les pics à identifier, et le signal en k obtenu est simulé par des fonctions théoriques, issues de calculs FEFF (Ankudinov et Rehr, 1997; Zabinsky *et al.*, 1995). Les logiciels utilisés pour les simulations dans ce manuscrit sont été WinXAS (Ressler, 1998), et Artemis (issus de la suite de logiciel IFEFFIT - Newville, 2001; Ravel et Newville, 2005).

Les résultats des calculs sont présentés dans la Fig. 2.11. Le calcul a été effectué en trois phases. Dans la première, seul le premier pic a été simulé, puis le deuxième, et finalement les deux couches ensemble.

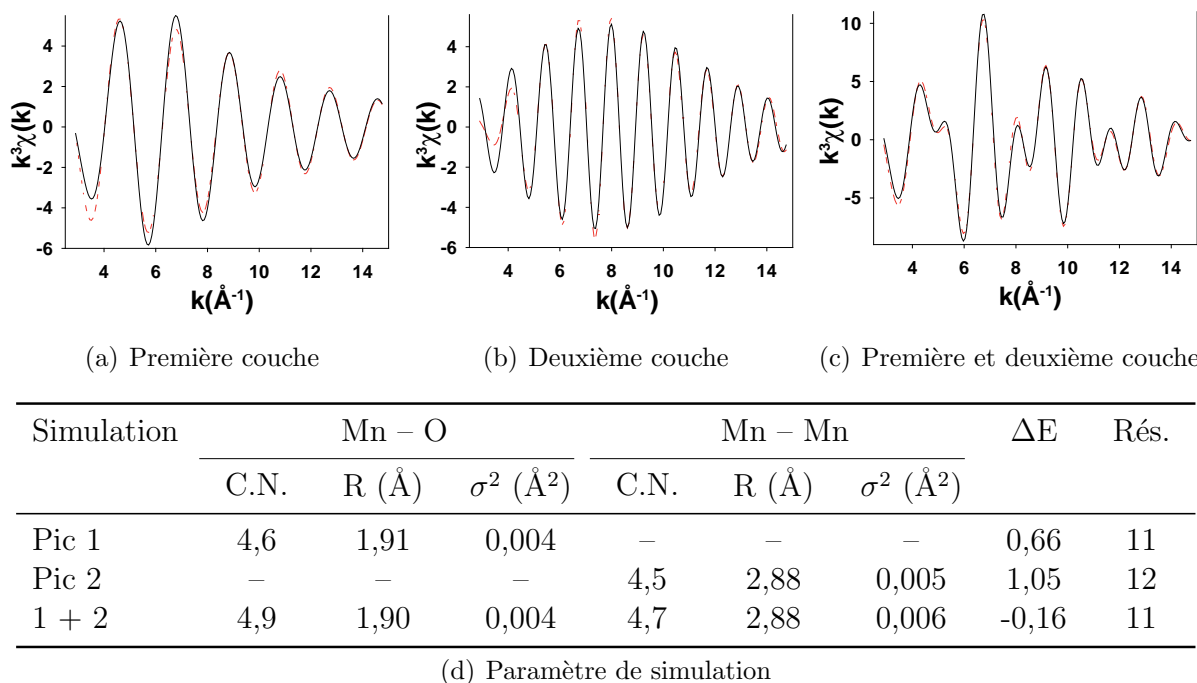


Fig. 2.11 – Exemple de simulations (traits rouges pointillés) des transformées de Fourier (traits noirs) des deux premiers pics de la Fig. 2.10(e).

Les fréquences correspondant aux premiers et deuxièmes pics sont bien reproduites par, respectivement, une couche d'oxygène et une couche de manganèse, confirmant l'hypothèse initiale. La qualité des simulations a été évaluée par le « résidu » de simulation, calculé selon la formule suivante :

$$\text{Residu} = \frac{\sum_{i=1}^N |y_{\text{exp}}(i) - y_{\text{calc}}(i)|}{\sum_{i=1}^N |y_{\text{exp}}(i)|} \times 100 \quad (2.22)$$

Où N représente le nombre de points, y_{exp} et y_{calc} correspondent respectivement aux ordonnées expérimentales et calculées à l'abscisse du point i . Notons finalement qu'une simulation ne doit jamais comprendre plus de paramètres libres que de points indépendants (P), définis par le paramètre de Nyquist :

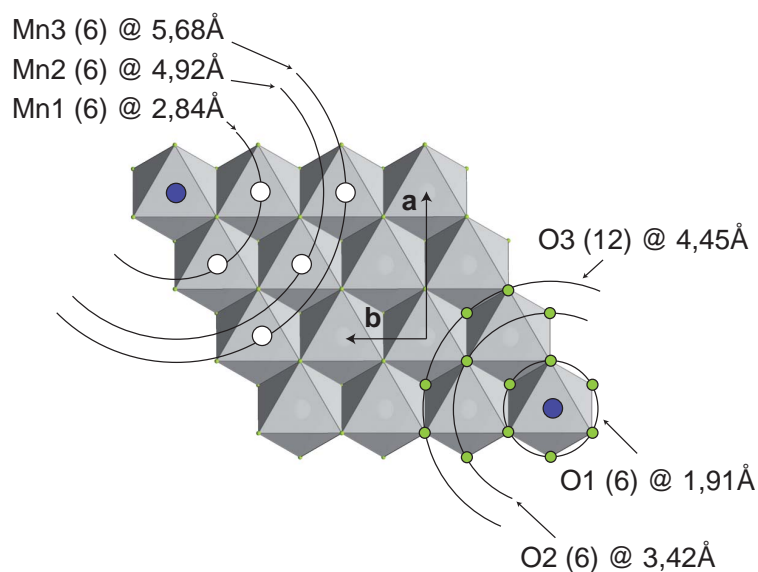
$$P = \frac{2 \times \Delta k \times \Delta R}{\pi} \quad (2.23)$$

Dans ce calcul, Δk et ΔR représentent respectivement la fenêtre d'intégration dans l'espace réciproque et les bornes de la transformée de Fourier dans l'espace réel.

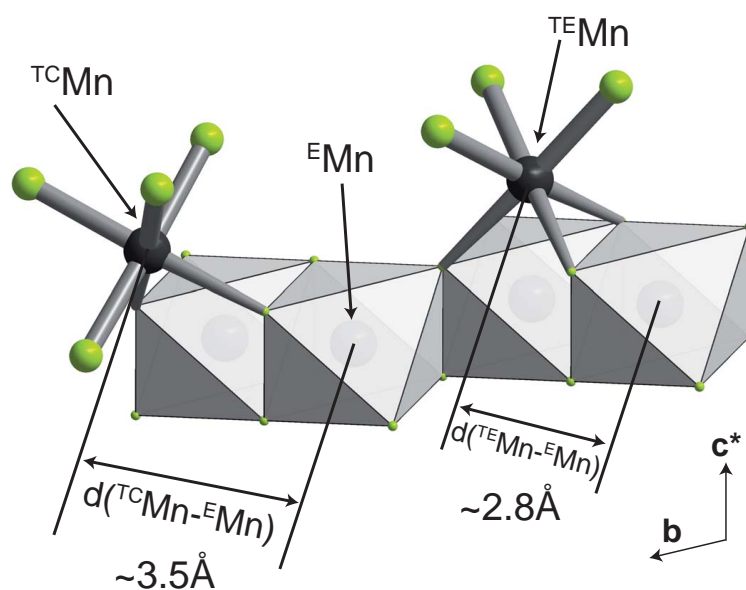
2.5 Thermogravimétrie couplée

Les analyses thermogravimétriques présentées dans ce travail ont été effectuées au laboratoire HYDRASA de Poitiers à l'aide d'un Simultan Thermal Analyser STA 409EP produit par la société Netzsch.

Les analyses thermogravimétriques (ATD) couplées à des analyses thermiques différentielles permettent de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon, ainsi que le flux thermique lors d'une montée en température de l'échantillon. Dans le cadre de ce travail, les mesures ont été utilisées pour déterminer la teneur en eau interfoliaire des échantillons, ainsi que pour aider à la compréhension de l'évolution de la structure consécutive à une hausse de la température.



- (a) Trois premiers chemins Mn-O (en bas à droite) et Mn-Mn (en haut à gauche) significatifs dans le signal EXAFS. Le nombre d'atomes composant la couche est marqué entre parenthèses et précède la distance entre manganèse émetteur (en bleu, au centre des cercles) et chacun des atomes de la couche (manganèse – cercles blancs – ou oxygène – cercles verts).



- (b) Principales distances entre manganèse du feuillet (^EMn) et manganèse interfoliaire ($^{\text{TC}}\text{Mn}$ et $^{\text{TE}}\text{Mn}$). Voir la Fig. 1.8 et la description associée pour plus d'information sur les positions atomiques.

Fig. 2.12 – Principales distances entre manganèse foliaire, oxygène foliaire et manganèse interfoliaire.

Évolution de δ -MnO₂ en fonction du pH

Sommaire

3.1	Introduction, contexte de l'étude	66
3.2	Caractérisation chimique	66
3.3	Spectrométrie XANES	68
3.4	Spectrométrie EXAFS	70
3.4.1	Détermination de la structure du feuillet	70
3.4.2	Analyse des spectres dans l'espace réciproque	72
3.4.3	Analyse des échantillons dans l'espace réel	74
3.4.4	Conclusions	78
3.5	Analyses thermogravimétriques	78
3.6	Diffraction des rayons X sur poudre	80
3.6.1	Description qualitative	80
3.6.2	Simulation des bandes hk	82
3.6.3	Évolution structurale en fonction du pH	82
3.6.4	Simulation des réflexions basales	87
3.7	Validation du modèle structural : calculs de valence	88

3.1 Introduction, contexte de l'étude

Cette première section de résultats présente l'étude de l'évolution de la structure de δ -MnO₂ en fonction du pH. Cette étude a été entreprise car il a été montré que la structure des phyllomanganates bien cristallisés évolue de manière dynamique avec le pH. Or, les modifications structurales induites par les variations de pH impactent les capacités d'adsorption des métaux.

De plus, les études d'adsorption sont souvent conduites à des pH acides afin de favoriser la mise en solution des métaux.

Il importe donc de connaître l'évolution de la structure pour mieux comprendre le comportement des métaux en présence de ces composés.

Cette étude a également pour but de mieux comprendre le rôle joué par ces composés dans le cycle des éléments trace métalliques. En effet, le pH du sol varie notamment en fonction du temps (par exemple de façon saisonnière, Farley et Fitter, 1999; Frankland *et al.*, 1963) mais aussi du lieu où il se développe. Il est par exemple influencé par la nature des roches sur lesquelles il se développe, la végétation et donc le taux d'acides organiques (par ex. Jones, 1998) ou bien la faune (par ex. Haimi et Huhta, 1990; Springett, 1983). De plus, dans les milieux soumis à une forte pression anthropique, le pH peut être radicalement modifié, comme par exemple à la sortie de mines contenant des sulfures, où les rejets acides sont fréquents (par ex. Akcil et Koldas, 2006; Evangelou et Zhang, 1995; Johnson et Hallberg, 2005; Gazea *et al.*, 1996; Sheoran et Sheoran, 2006).

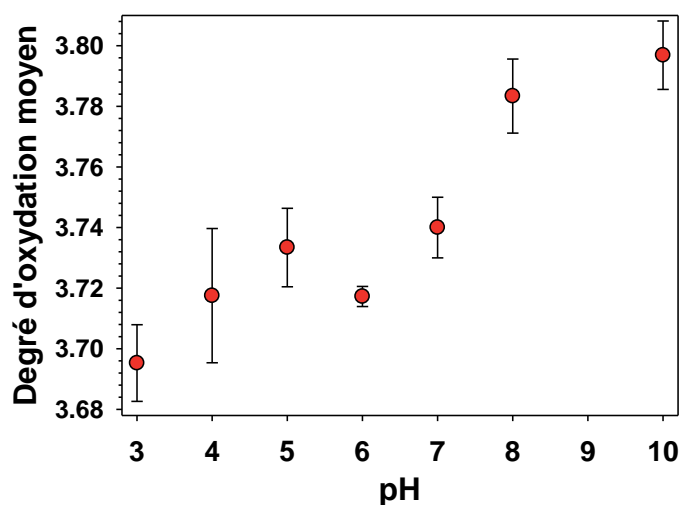
Connaître la structure de δ -MnO₂ en fonction du pH permettrait donc de mieux comprendre le cycle géochimique des éléments dans les milieux non perturbés, mais aussi de pouvoir appréhender l'efficacité de δ -MnO₂ dans l'immobilisation des métaux dans certains milieux anthropisés.

Pour mener à bien cette étude, nous avons procédé à différents type d'analyses, à la fois chimiques et physiques. Nous présenterons d'abord les résultats obtenus par chimie en laboratoire, puis nous nous intéresserons à la caractérisation de l'environnement local du manganèse dans la structure. Dans un troisième temps, nous nous intéresserons au degré d'hydratation des cations monovalents dans la structure de δ -MnO₂. Finalement, un modèle structural des particules sera proposé.

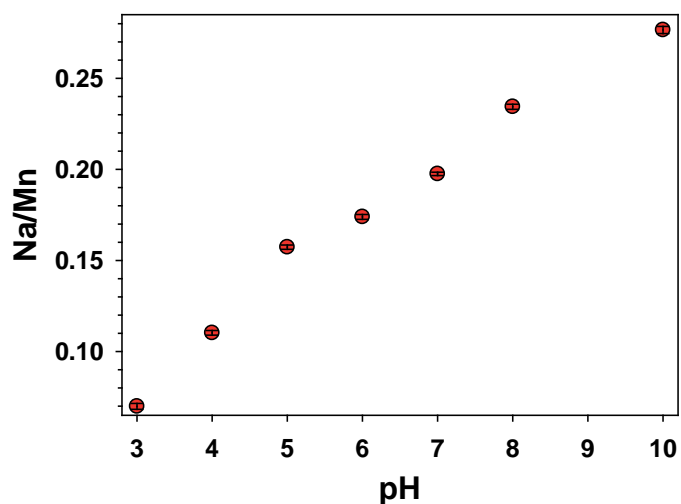
3.2 Caractérisation chimique

Afin de caractériser l'évolution de δ -MnO₂ en fonction du pH, une série de 7 échantillons ont été préparés à pH 10, puis équilibrés à des pH de 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 10. Les échantillons seront par la suite dénommés MndBiXX, où XX correspond au pH d'équilibre.

Les degrés d'oxydation moyen du manganèse et les ratios Na/Mn présentés sont, pour l'ensemble de la série pH, la moyenne de respectivement trois et six mesures. Ces valeurs sont portées en fonction du pH d'équilibre dans la Fig. 3.1, et les données brutes sont disponibles dans la Table 3.1.



(a) Évolution du degré d'oxydation moyen du manganèse en fonction du pH



(b) Évolution du ratio Na/Mn en fonction du pH

Fig. 3.1 – Évolution des paramètres chimiques en fonction du pH. Les barres d'erreur portées correspondent aux erreurs standards. Pour la mesure de Na/Mn , ces erreurs sont inférieures à la taille des points expérimentaux. L'incertitude sur le pH d'équilibre n'a pas été estimée. Données disponibles dans la Table 3.1

Les paramètres chimiques mesurés apparaissent corrélés avec le pH d'équilibre, puisque le degré d'oxydation et le ratio Na/Mn semblent décroître avec le pH. La quantification précise reste néanmoins difficile du fait des incertitudes liées à la mesure du degré d'oxydation moyen du manganèse.

En tout état de cause, ces données indiquent que $\delta\text{-MnO}_2$ n'est pas stable dans la gamme de pH testée et subit des transformations. Elles nous donnent également des indications

Échantillon	Na/Mn (%)	degré oxydation
MndBi3	7,0 ± 0,2	3,70 ± 0,01
MndBi4	11,0 ± 0,1	3,72 ± 0,02
MndBi5	15,7 ± 0,1	3,73 ± 0,01
MndBi6	17,4 ± 0,1	3,72 ± 0,00
MndBi7	19,8 ± 0,1	3,74 ± 0,01
MndBi8	23,4 ± 0,1	3,78 ± 0,01
MndBi10	27,7 ± 0,2	3,80 ± 0,01

Tab. 3.1 – Données chimiques pour la série de δ -MnO₂ équilibrée à différents pH.

sur la structure, ainsi que sur l'évolution en fonction du pH.

Le degré d'oxydation le plus haut de la série (3,80 pour MndBi10) est inférieur à 4, ce qui indique que la structure contient majoritairement du Mn⁴⁺, mais aussi du Mn^{2+/3+}.

Lorsque le pH diminue, le degré d'oxydation diminue également, ce qui peut s'expliquer soit par le départ d'une fraction du Mn⁴⁺ de la structure, soit par l'augmentation des quantités de Mn^{2+/3+} dans la structure, soit par une combinaison des deux hypothèses précédentes.

La perte de quantités importantes de sodium entre les échantillons équilibrés à haut pH et ceux équilibrés à bas pH indique une possible perte de charges positives de la structure, qui devra être compensée afin de garder la structure électriquement neutre.

3.3 Spectrométrie XANES

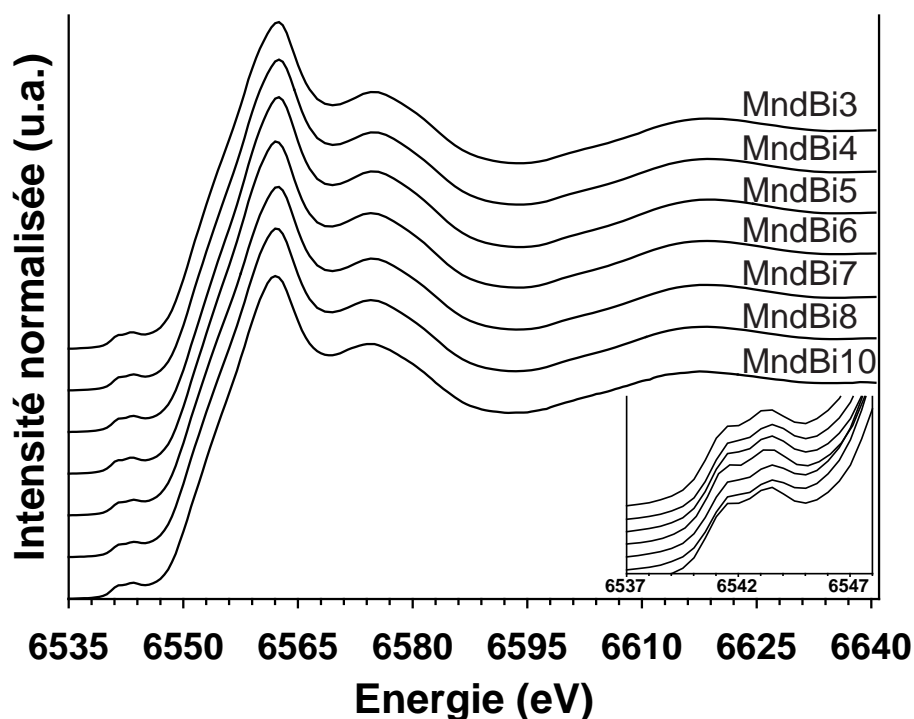
Les analyses chimiques indiquent que la structure contient majoritairement du Mn⁴⁺ et une fraction de Mn^{2+/3+}. Le but des analyses par spectrométrie XANES était de confirmer cette hypothèse, et d'essayer de quantifier les proportions relatives des différents degrés d'oxydation.

Les spectres des échantillons sont portés dans la Fig. 3.2(a).

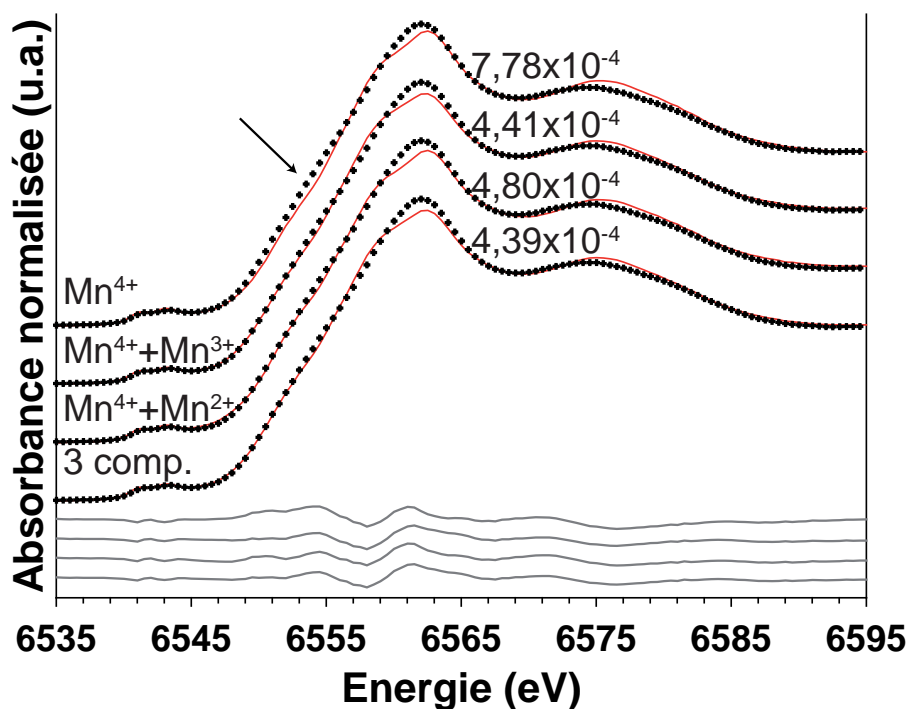
Les spectres sont très proches les uns des autres, en dépit des différences de degré d'oxydation moyen du manganèse mesurées par titrage, ce qui indique le peu de sensibilité de la spectrométrie XANES à de faibles variations des proportions relatives de Mn^{2+/3+/4+}. La position du maximum à ~6562eV ainsi que l'absence d'épaulement marqué lors du saut d'absorption indique que tous les échantillons sont très majoritairement composés de manganèse tétravalent.

Il est possible d'extraire des informations quantitatives sur les proportions relatives de Mn²⁺, Mn³⁺ et Mn⁴⁺ en opérant des combinaisons linéaires de spectres de références. Tous les spectres paraissant statistiquement identiques, seul MndBi10 a été simulé. Les simulations effectuées sont présentées dans la Fig. 3.2(b).

La simulation en supposant la seule présence de manganèse tétravalent ne permet pas reproduire le léger épaulement présent dans le saut d'absorption et indique la présence



(a) Intercomparaison des spectres XANES des échantillons. La sous-figure en bas à droite est focalisée sur les pré-pics.



(b) Simulation du spectre XANES de MndBi10. Les croix noires représentent les points expérimentaux, les traits rouges la simulation et le trait gris le résidu de simulation. Du haut en bas, simulation en supposant du Mn^{4+} seul, une combinaison de Mn^{3+} et Mn^{4+} , une combinaison de Mn^{2+} et Mn^{4+} , et un mélange Mn^{4+} , Mn^{3+} et Mn^{2+} . Les valeurs représentent le résidu de simulation.

Fig. 3.2 – Étude des spectres XANES des échantillons équilibrés à différents pH.

de Mn^{2+/3+}. En effet, ajouter une deuxième contribution de Mn²⁺ ou de Mn³⁺ permet de reproduire de manière plus satisfaisante le saut d'absorption. En revanche, les simulations avec Mn²⁺ (98% Mn⁴⁺ et 3% Mn²⁺) et Mn³⁺ (88% Mn⁴⁺ et 14% Mn³⁺) sont visuellement identiques et statistiquement proches. Une simulation à trois composants n'apporte pas d'amélioration statistique (89% Mn⁴⁺, 11% Mn³⁺, 1% Mn²⁺).

Les simulations XANES seules ne permettent donc pas de déterminer clairement si la structure de δ -MnO₂ contient du manganèse divalent ou trivalent, ou une combinaison des deux. Cependant, si l'on se réfère aux analyses chimiques, les échantillons devraient contenir une quantité significative de manganèse avec un degré d'oxydation inférieur à quatre. De fait, la combinaison Mn⁴⁺ et Mn³⁺ est la plus cohérente avec le degré d'oxydation mesuré par titrage.

Le degré d'oxydation théorique correspondant à cette simulation est 3,86, ce qui est supérieur à la valeur mesurée expérimentalement. Cette différence peut-être liée au choix du standard de Mn³⁺, qui n'est pas représentatif de l'environnement local du manganèse interfoliaire. Par exemple, Villalobos *et al.* (2003) ont évoqué ce problème pour justifier un écart de 50% entre la même méthode de titrage et le même type d'analyse par combinaison linéaire. La différence pourrait être également liée, au moins pour partie, à la sensibilité relativement limitée de la technique XANES au manganèse de degré inférieur. Par exemple, il est possible de simuler le spectre de MndBi10 avec 20% de Mn³⁺ et 81% de Mn⁴⁺ sans dégrader sensiblement la qualité de la simulation (résidu = $4,97 \times 10^{-4}$). Cette faible sensibilité est ici illustrée par la similarité des spectres XANES expérimentaux, obtenus sur des échantillons présentant des degrés d'oxydation variés.

Ces résultats indiquent donc que les échantillons contiennent très probablement une quantité significative de Mn³⁺, même si la quantification reste difficile.

3.4 Spectrométrie EXAFS

La spectrométrie EXAFS va permettre d'obtenir des informations structurales sur l'environnement local du manganèse. Le but de cette section sera de déterminer la symétrie du feuillet, puis d'obtenir des informations sur la présence éventuelle de Mn³⁺ dans l'espace interfoliaire.

3.4.1 Détermination de la structure du feuillet

Les spectres des échantillons ainsi que ceux de deux références de birnessite synthétique sont présentés sur la Fig. 3.3.

Description des références

Les deux références choisies pour la comparaison sont les birnessites synthétiques HBi (Silvester *et al.*, 1997) et NaBi 1M (Lanson *et al.*, 2002a).

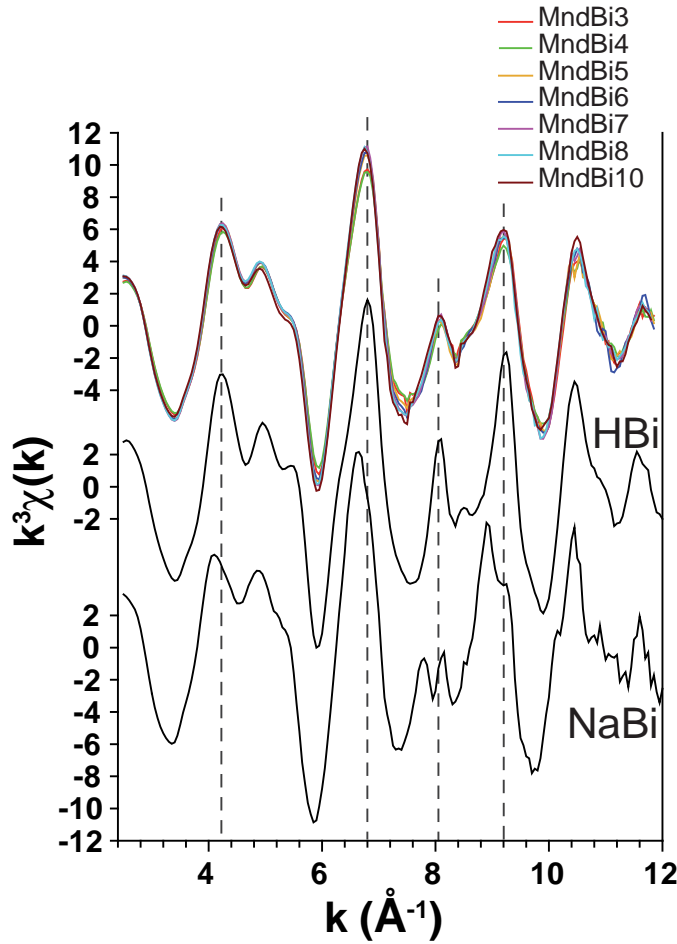


Fig. 3.3 – Représentation des spectres EXAFS des échantillons (en couleur) et des références HBi et NaBi. Voir le texte pour plus de détails.

NaBi comporte $\sim 1/3$ de Mn^{3+} dans son feuillet, qui ne comporte pas de quantités significatives de lacunes. Afin de minimiser les contraintes dans le feuillet, le Mn^{3+} est organisé en rangées parallèles à l'axe **b**, séparées entre elles par deux rangées de Mn^{4+} . Dans les rangées de Mn^{3+} , tous les octaèdres sont allongés selon l'axe **a**, et du fait de l'effet Jahn-Teller, qui induit des distances $\text{Mn}-\text{O}_{\text{apical}}$ plus grandes que les distances $\text{Mn}-\text{O}_{\text{équatorial}}$, l'arrangement en rangées va conduire à un effet « coopératif », et donc à un allongement du paramètre de maille **a**. De fait, la symétrie du feuillet est orthogonale ($\mathbf{a} > \sqrt{3} \times \mathbf{b}$). Le déficit de charge induit par la présence de Mn^{3+} est compensé par du sodium adsorbé en sphère interne dans l'interfoliaire (Silvester *et al.*, 1997; Drits *et al.*, 1997; Lanson *et al.*, 2002a).

HBi est obtenu en équilibrant NaBi en conditions acides. Son feuillet, qui n'a plus que $\sim 11\%$ de Mn^{3+} et contient des lacunes, présente une symétrie hexagonale ($\mathbf{a} = \sqrt{3} \times \mathbf{b}$). Les lacunes sont systématiquement recouvertes d'un côté par du $\text{Mn}^{2+/3+}$.

La modification structurale majeure entre ces deux structures est donc la symétrie du feuillet, à laquelle la spectrométrie EXAFS est fortement sensible, puisque cela induit une modification importante de l'environnement local du manganèse. Le passage d'une symétrie hexagonale à une symétrie orthogonale entraîne notamment le dédoublement de

la résonnance à $\sim 8,2 \text{ \AA}^{-1}$. Ce dédoublement, couramment observé (par ex. Drits *et al.*, 1997; Gaillot *et al.*, 2007; Silvester *et al.*, 1997; Webb *et al.*, 2005b), résulte du dédoublement des couches atomiques autour du manganèse par rapport à un feuillet de symétrie hexagonale. Une explication détaillée a été apportée par Manceau *et al.* (2005).

Description des échantillons

En première approche, les spectres des échantillons semblent proches, aucune modification significative n'est visible. Les principales caractéristiques structurales des feuillets restent donc conservées quelque soit le pH.

La comparaison avec les deux références montre une grande similarité avec HBi, soulignée par les traits tiretés gris sur la Fig. 3.3. Les spectres ne ressemblent en revanche pas à NaBi. En particulier, la résonnance à $\sim 8,2 \text{ \AA}^{-1}$ n'est pas dédoublée. Les échantillons possèdent donc une symétrie de feuillet hexagonale.

Afin d'extraire plus d'informations structurales de ces spectres EXAFS, une comparaison plus fine des spectres entre eux et avec la référence HBi est conduite dans la section suivante.

3.4.2 Analyse des spectres dans l'espace réciproque

Les spectres des échantillons ainsi que de HBi sont portés dans la Fig. 3.4. Les deux principales différences entre les spectres sont détaillées ci-dessous.

Variation d'amplitude

Tous les spectres des échantillons présentent une amplitude réduite par rapport à la référence HBi, en particulier dans la zone $7-12 \text{ \AA}^{-1}$. Cette caractéristique peut s'expliquer par la présence d'un désordre structural important. En effet, le désordre aurait pour effet de réduire l'homogénéité des distances entre l'atome absorbeur et les différents atomes d'une même couche atomique, entraînant de faibles déphasages aléatoires, et donc une perte globale d'amplitude de la somme des contributions.

Cette perte d'amplitude peut également résulter d'une taille nanométrique des cristallites. Dans ce cas, une proportion d'atomes de manganèse, d'autant plus grande que les cristaux sont petits, se trouve en bordure des cristaux, ce qui réduit mécaniquement l'amplitude de rétrodiffusion de toutes les couches atomiques autres que le premier voisin oxygène et donc l'amplitude globale du spectre EXAFS.

La perte d'amplitude se manifeste entre la référence HBi et les spectres expérimentaux, mais aussi entre les spectres expérimentaux. On observe en effet que d'une manière générale, plus le pH diminue, plus l'amplitude du spectre EXAFS diminue, ce qui indique que soit le désordre structural augmente, soit la taille des particules diminue (ou une combinaison des deux) avec la baisse du pH.

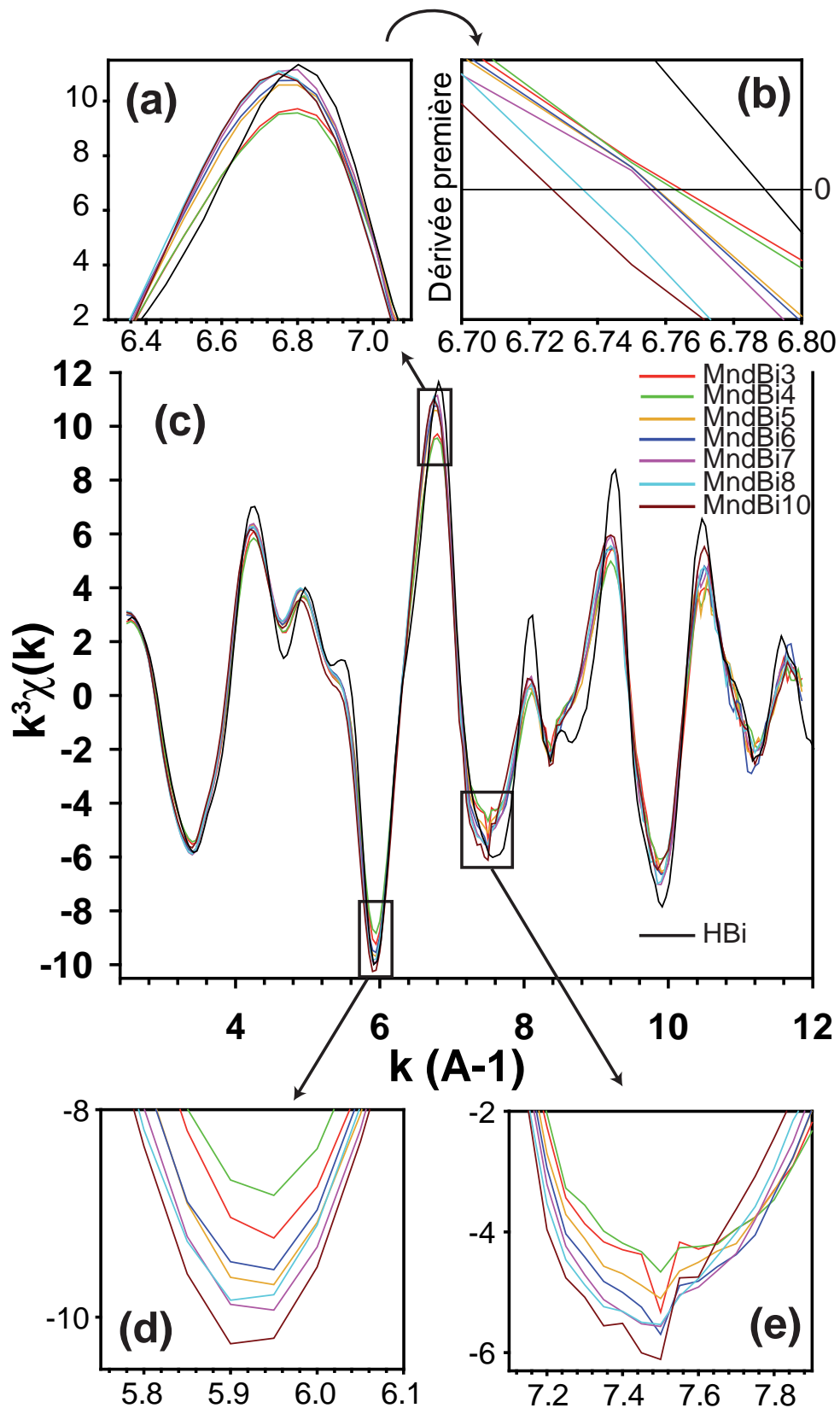


Fig. 3.4 – Représentation des spectres EXAFS des échantillons et de la référence HBi dans l'espace réciproque. L'ensemble des spectres est porté dans la figure (c). La figure (a) donne une vue détaillée de la résonance à $\sim 6,8 \text{ \AA}^{-1}$, et la figure (b) montre la dérivée des spectres des échantillons, et donc la position du maximum de cette résonance. Les figures (d) et (e) sont des vues détaillées des minima à $\sim 5,9 \text{ \AA}^{-1}$ et $\sim 7,5 \text{ \AA}^{-1}$, respectivement, où le spectre de HBi a été omis pour plus de clarté.

Déplacement de l'oscillation à $\sim 6,8\text{\AA}^{-1}$

Une deuxième différence entre les spectres expérimentaux est visible sur l'oscillation à $\sim 6,8\text{\AA}^{-1}$.

Cette zone est sensible à la quantité de manganèse présent en configuration TC (par ex. Manceau *et al.*, 1997; Gaillot *et al.*, 2007; Villalobos *et al.*, 2006). Plus la quantité de TCMn est élevée, plus l'oscillation est déplacée vers les grandes valeurs de k et plus elle perd de l'amplitude. Dans le cas présent, il est difficile d'estimer la variation d'amplitude liée à cet effet spécifique, puisque l'amplitude globale des spectres varie avec le pH d'équilibre des échantillons. En revanche, le calcul des dérivées premières montre que le maximum se décale systématiquement vers les grands k avec la baisse du pH.

Même si cette information n'est probablement que semi-quantitative à cause des incertitudes expérimentales, elle indique que plus le pH diminue plus les échantillons contiennent du manganèse en position TC. Cette conclusion est cohérente avec les mesures chimiques si la baisse du degré d'oxydation moyen du manganèse est liée à l'adsorption progressive de TCMn^{3+} .

3.4.3 Analyse des échantillons dans l'espace réel

Les spectres (amplitude et partie imaginaire) des échantillons ainsi que de la référence HBi sont portés dans la Fig. 3.5. L'identification des fréquences est faite en se référant à la bibliographie concernant les birnessites (par ex. Manceau et Combes, 1988; Manceau *et al.*, 1992; Villalobos *et al.*, 2006; Gaillot *et al.*, 2003).

Comme dans la section précédente, l'analyse sera structurée par section en fonction des caractéristiques structurales étudiées.

Variation de l'amplitude avec le pH

De façon cohérente avec l'analyse conduite dans l'espace réciproque, l'amplitude des deux principales fréquences (Mn–O1 et Mn–Mn1) diminue globalement avec la baisse du pH dans la série d'échantillons. Seuls MndBi3 et MndBi4 suivent un ordre inverse.

La comparaison avec la référence HBi est quant à elle plus complexe que dans l'espace réciproque. En effet, si l'amplitude d'HBi est supérieure à celle des échantillons pour les fréquences Mn–Mn, elle est équivalente aux amplitudes les plus faibles de la série d'échantillons pour la fréquence Mn–O1. Ces variations contrastées peuvent cependant s'expliquer en considérant séparément chaque fréquence.

- L'amplitude de la fréquence Mn–O1 est indirectement influencée par le degré d'oxydation moyen du manganèse, comme montré par Villalobos *et al.* (2006) avec l'exemple d'un mélange de Mn^{2+} et de Mn^{4+} . En effet, le Mn^{2+} et le Mn^{4+} ont des distances Mn–O1 différentes, et ces auteurs ont montré que la multiplicité des distances Mn–O résultant d'un mélange Mn^{2+} et Mn^{4+} conduit à des interférences destructives dans l'espace réciproque, et donc à une baisse de l'amplitude dans l'espace réel.

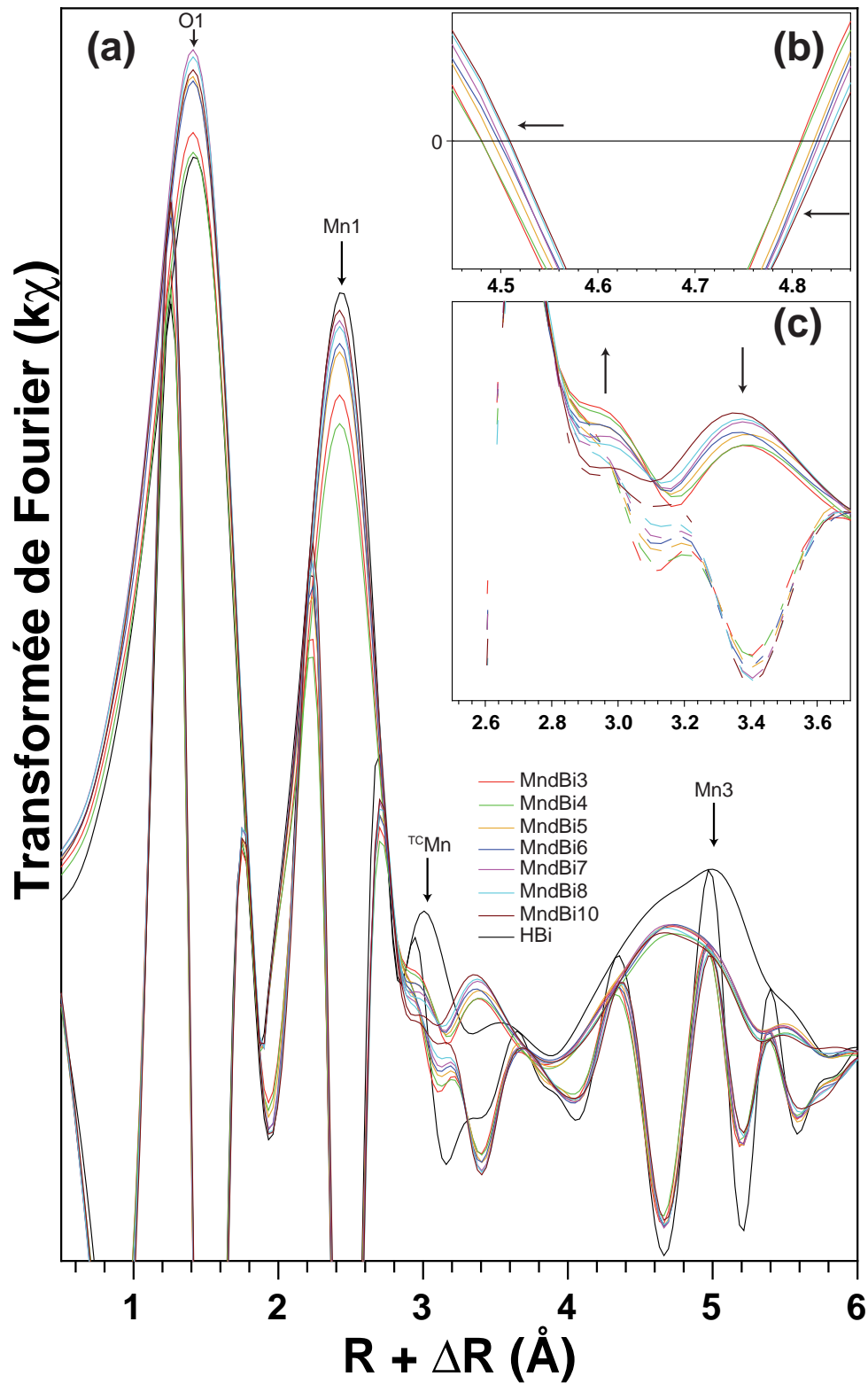


Fig. 3.5 – Représentation dans l'espace réel des spectres EXAFS (amplitude et partie imaginaire) des échantillons et de la référence HBi. La sous-figure (b) ne représente que les parties imaginaires, les flèches indiquent un déplacement systématique vers les courtes distances avec la baisse du pH. Sous-figure (c) : vue détaillée des spectres des échantillons (magnitudes en trait plein et parties imaginaires en traits tiretés) de la zone 2,5-3,7 Å ; les flèches indiquent la variation d'amplitude avec la baisse du pH.

Cet effet est illustré ici dans le cas d'un mélange de Mn³⁺ et de Mn⁴⁺. Les distances Mn–O1 utilisées sont des distances théoriques, calculées avec le logiciel VALENCE for DOS (Brown, 1996) en supposant une coordination octaédrique non déformée. Les distances obtenues ont été de 1,903Å et 2,016Å pour les liaisons Mn⁴⁺–O et Mn³⁺–O, respectivement, ce qui est proche des valeurs expérimentales rapportées dans la littérature (par ex. Villalobos *et al.*, 2006, ont rapporté des distances Mn⁴⁺–O1 et Mn³⁺ moyennes de 1,920Å et 2,015Å, respectivement).

Dans le modèle simple construit ici, nous avons tout d'abord calculé la fréquence théoriquement produite par une sphère de coordination de Mn⁴⁺, dans l'espace réciproque et dans l'espace réel. Puis, une contribution Mn–O1 typique d'une sphère de coordination de Mn³⁺ a été progressivement introduite.

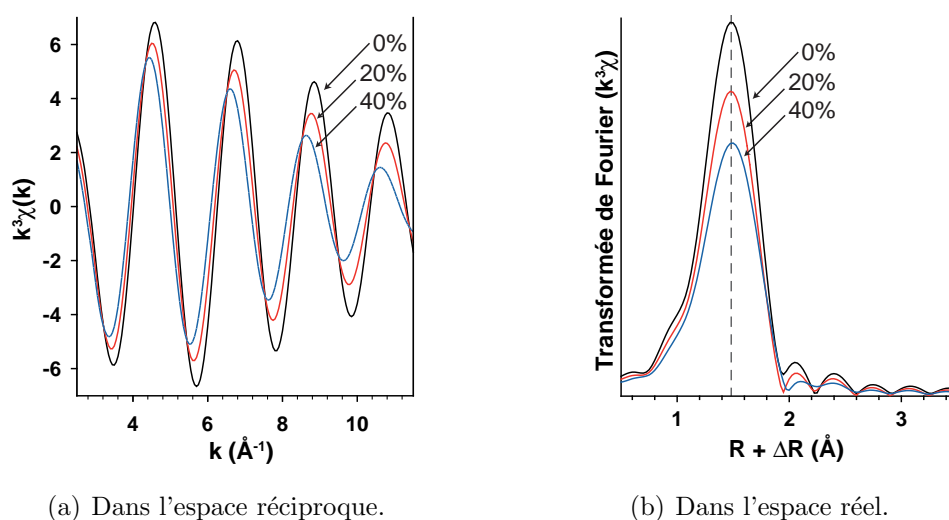


Fig. 3.6 – Effet d'un mélange Mn⁴⁺/Mn³⁺ sur un spectre EXAFS. Les pourcentages représentent le pourcentage de Mn³⁺ dans le mélange.

La Fig. 3.6 montre que lorsque la proportion de Mn³⁺ croît dans le mélange, l'amplitude du pic Mn–O dans l'espace réel décroît en amplitude sans pour autant se décaler significativement. Étant donné que le degré d'oxydation moyen du manganèse décroît avec le pH, et donc que les quantités de Mn³⁺ attendues dans la structure augmentent, cette hypothèse permet d'expliquer la baisse observée de l'amplitude du pic Mn–O1 avec la baisse du pH. Elle permet également d'expliquer la faible amplitude du pic Mn–O1 observée pour HBi. En effet, à pH4, HBi contient ~4% de Mn²⁺, ~23% de Mn³⁺ et ~72% de Mn⁴⁺, pour un degré d'oxydation théorique de 3,69, proche de celui de MndBi4 (3,72 ± 0,02).

- L'amplitude des fréquences Mn–Mn1 et Mn–Mn3 de l'ensemble des échantillons est réduite comparativement à celle de la référence HBi. Cette amplitude réduite peut avoir plusieurs origines, dont la présence de lacunes octaédriques, qui vont avoir pour effet mécanique de réduire le nombre de voisins Mn1 et Mn3, et donc le nombre d'atomes rétrodiffuseurs de chacune de ces couches (Fig. 2.12). Cette hypothèse n'est cependant pas totalement satisfaisante, car l'amplitude des pics Mn–Mn1 est

réduite de $\sim 20\%$ entre HBi et MndBi4. Sachant que HBi contient $\sim 17\%$ de sites vacants, le nombre moyen d'atomes Mn1 rétrodiffuseurs sera de $(100\% - 17\%) \times 6 \approx 5$. Une baisse de 20% signifierait donc que le feuillet de MndBi4 contient en moyenne $(5 - 20\% \times 5) / 6 = 1/3$ de sites vacants. Or, cette valeur correspond au maximum théorique de lacunes que peut contenir le feuillet de la birnessite.

Une deuxième hypothèse est que la taille des cristaux est significativement plus petite pour les échantillons que pour HBi. Dans ce cas, une portion plus élevée des atomes de manganèse du feuillet se retrouveraient en bordure du feuillet, conduisant mécaniquement à la réduction du nombre d'atomes rétrodiffuseurs des couches Mn–Mn1 et Mn–Mn3. Il est également possible que la baisse d'amplitude provienne d'un effet combiné, les données fournies par la spectroscopie EXAFS ne nous permettant pas de trancher clairement.

La comparaison des échantillons entre eux montre une réduction claire de l'amplitude du pic Mn–Mn1 avec la baisse du pH, à l'exception de MndBi3 et MndBi4, qui sont inversés. La baisse d'amplitude du pic Mn–Mn3 est plus difficile à apprécier, car le signal est très réduit. On peut néanmoins penser que, globalement, plus le pH diminue, plus la taille des cristaux diminue et/ou plus le nombre de lacunes augmente.

Par l'analyse des amplitudes des pics du spectre EXAFS, nous pouvons donc avancer l'hypothèse que plus le pH diminue, plus la quantité de manganèse divalent ou trivalent augmente dans la structure, et plus les particules réduisent de taille et/ou le nombre de lacunes augmente.

Présence de manganèse interfoliaire

La présence de manganèse interfoliaire dans la structure des birnessites se manifeste sur les spectres EXAFS, dans l'espace réel, par un pic à $\sim 3,1\text{\AA}$, qui est indexé dans la Fig. 3.5 pour HBi. Une observation détaillée de cette zone montre une augmentation constante d'une contribution à cette position lorsque le pH diminue, ce qui est cohérent avec l'analyse de l'oscillation à $\sim 6,8\text{\AA}^{-1}$ dans l'espace réciproque (§ 3.4.2, page 74).

Cependant, l'amplitude de ce pic reste limitée par rapport à HBi, et l'on pourrait assimiler ce signal à un artefact de la transformée de Fourier. Cette hypothèse peut être rejetée pour deux raisons. La première est liée au choix de la fenêtre de transformation. En effet, Manceau et Combes (1988) ont montré que pour une fenêtre de Kaiser, l'amplitude des lobes secondaires était très limitée, et représentait moins de 5% de l'amplitude des lobes principaux. De plus, dans les échantillons présentés ici, l'amplitude de ce pic augmente alors même que l'amplitude globale des spectres diminue. La seconde raison est que si cet effet était un artefact, alors le spectre de MndBi10 devrait également être affecté, ce qui n'est pas le cas, alors même que ce spectre est celui qui présente la plus grande amplitude de pic Mn–O1 et Mn–Mn1.

Il est donc probable que plus le pH diminue, plus les quantités de ^{55}Mn augmentent

dans les échantillons. Les tentatives de quantification et/ou de comparaison semi-quantitatives avec HBi ne sont malheureusement pas possibles, car les spectres des échantillons subissent par ailleurs une variation globale d'amplitude, ce qui rend l'intercomparaison délicate.

Variation des distances interatomiques

L'examen attentif des parties imaginaires des spectres expérimentaux dans la zone correspondant au pic Mn–Mn3 montre un décalage systématique avec le pH (Fig. 3.5(b)). Plus le pH diminue, plus les parties imaginaires, et donc le pic Mn–Mn3, sont décalés vers les courtes distances. Cette variation indique que plus le pH diminue, plus les distances Mn–Mn3 diminuent, ce qui indique une contraction de la structure.

3.4.4 Conclusions

La spectrométrie EXAFS nous indique donc que plus le pH diminue, plus la structure des échantillons contient du manganèse divalent et/ou trivalent en position TC. Considérant les résultats obtenus par spectrométrie XANES (§ 3.3, page 68), nous pouvons supposer que la proportion de manganèse divalent est faible. La baisse du pH est également accompagnée par une contraction de la structure. Finalement, plus le pH diminue, plus la taille des cristallites diminue et/ou le nombre de lacunes augmente.

3.5 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ne seront utilisées ici que pour déterminer la quantité d'eau structurale, et ne seront donc étudiées que dans la zone 30-240 ° C. Elles sont présentées dans la Fig. 3.7. Il n'a pas été possible d'analyser MndBi7 à cause du manque de matière.

Dans l'intervalle de température étudié, deux principaux phénomènes contribuent à l'évolution thermogravimétrique de la birnessite. Il s'agit du départ de l'eau adsorbée, non structurale, et du départ de l'eau interfoliaire. L'eau adsorbée se vaporise aux alentours de 85-100 ° C, alors que l'eau interfoliaire est évaporée, selon les échantillons, entre 150 ° C et 250 ° C (voir par ex. Giovanoli, 1994; Gaillot *et al.*, 2003; Feng *et al.*, 1998).

Comme le montre la présence de deux pics à environ 95 ° C et 170 ° C sur les analyses thermogravimétriques, la perte de poids associée à l'eau interfoliaire peut être calculée entre ~100 ° C et ~240 ° C. La quantité d'eau interfoliaire déterminée par cette méthode manque probablement de précision, car, comme le montrent les analyses gravimétriques, les pertes de poids associées à l'eau adsorbée et à l'eau interfoliaire sont continues, et se recouvrent certainement. Cette caractéristique est probablement liée à la nature nanocristalline de δ -MnO₂, cet analogue synthétique étant principalement composé de mono-feuillets (Villalobos *et al.*, 2006; Lanson *et al.*, 2008). De ce fait, l'eau « interfoliaire »,

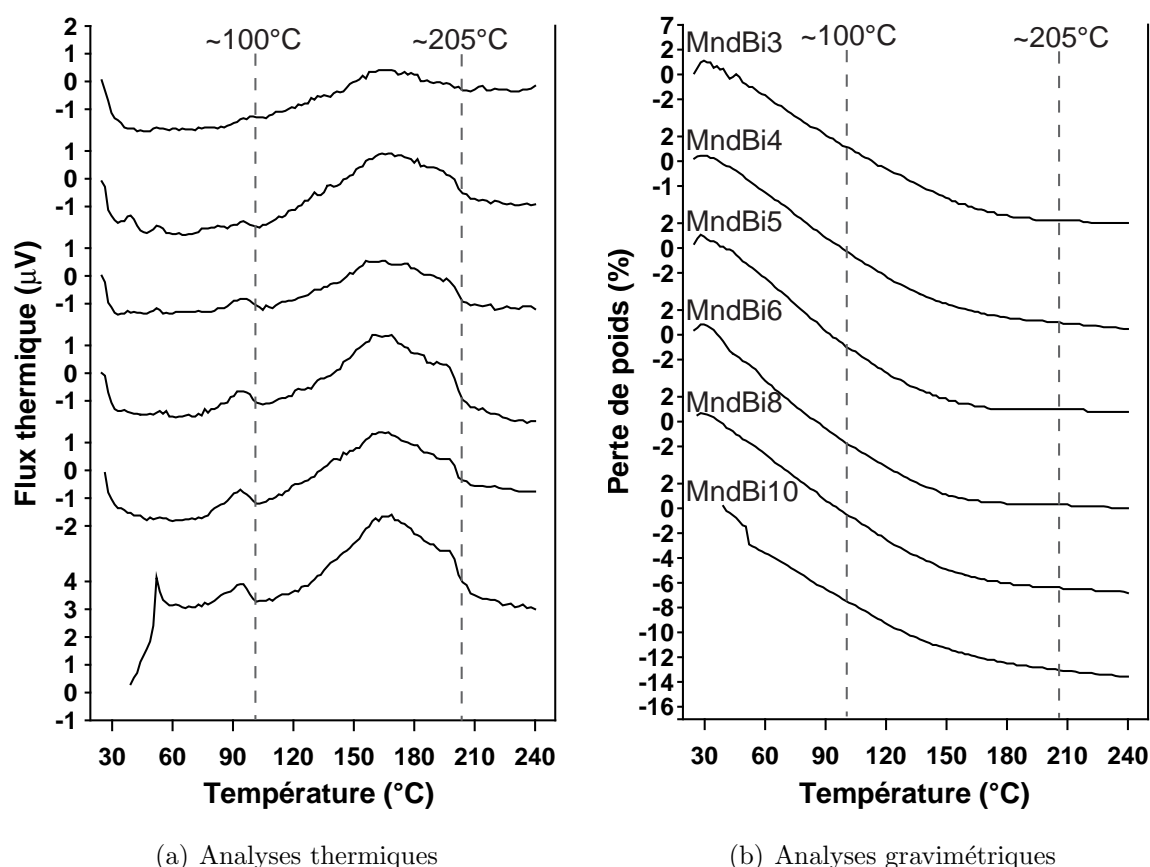


Fig. 3.7 – Analyses thermogravimétriques conduites entre 30 °C et 240 °C

structurale, est pour une large part exposée à la surface externe des grains, et pourra se volatiliser sans que ce phénomène ne soit « ralenti » par la cinétique de diffusion hors des feuillets, qui retarde la sortie de l'eau interfoliaire pour des échantillons mieux cristallisés.

Les températures des pics d'évaporation ainsi que les quantités d'eau interfoliaire déterminées sont présentées dans la Table 3.2.

	pH					
	3	4	5	6	8	10
Temp. intégration pic 1 (°C)	104	102	106	105	105	105
Tem. intégration pic 2 (°C)	204	210	206	210	210	212
H ₂ O _{interfoliaire} (%)	5,4	5,8	5,9	5,6	6,0	5,6

Tab. 3.2 – Température d'évaporation de l'eau adsorbée (pic 1) et de l'eau interfoliaire (pic 2), ainsi que quantité d'eau interfoliaire (pourcentage massique).

Il est intéressant de noter que le pourcentage massique d'eau interfoliaire ne varie que très peu pour l'ensemble de la série pH. Si l'on suppose que la densité des cristaux de δ -MnO₂ ne varie pas avec le pH, alors cela signifie que le nombre de molécules d'eau par maille est à peu près indépendant du pH.

3.6 Diffraction des rayons X sur poudre

L'ensemble des informations structurales obtenues jusqu'ici vont permettre de contraindre la simulation des diffractogrammes. Cependant, plusieurs informations structurales peuvent être déduites de l'étude des diffractogrammes sans passer par une étape de modélisation.

3.6.1 Description qualitative

Les diffractogrammes expérimentaux (Fig. 3.8) sont conformes à ceux usuellement reportés pour δ -MnO₂.

Considérant les données disponibles dans la bibliographie, les maxima à $\sim 7,5\text{\AA}$ et $\sim 3,7\text{\AA}$ sont assignés aux réflexions basales 001 et 002, respectivement, alors que les maxima à $2,41\text{\AA}$, $1,41\text{\AA}$ et $1,22\text{\AA}$ sont identifiés comme étant les bandes 11,20, 31,02 et 22,40.

Afin de faciliter l'étude ultérieure de ces diffractogrammes, et considérant l'attribution des pics effectuée, les diffractogrammes seront divisés en deux régions angulaires : la région petits angles ($5\text{--}30^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$), dominée par les réflexions basales, et la région grands angles ($30\text{--}80^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$), où les bandes hk dominant.

Région petits angles

L'ensemble des échantillons présente des réflexions basales de faible intensité, ainsi qu'une apparente non-rationalité. Comme montré par Villalobos *et al.* (2006) pour δ -MnO₂ et Lanson *et al.* (2008) pour la vernadite, ces deux caractéristiques peuvent s'expliquer par une faible extension des domaines cohérents de diffraction perpendiculairement au plan des feuillets, c'est-à-dire un faible nombre moyen (≤ 2) de feuillets empilés.

La comparaison des échantillons entre eux montre que plus le pH est bas, plus la réflexion 001 est atténuée (flèches sur la Fig. 3.8). Cette baisse d'intensité progressive avec la baisse du pH résulte vraisemblablement d'une diminution du nombre moyen de feuillets empilés.

Région grands angles

Le ratio des valeurs d des bandes 11,20 et 31,02 est proche de $\sqrt{3}$, ce qui suggère une symétrie hexagonale des feuillets ($\mathbf{a} = \sqrt{3} \times \mathbf{b}$). Cette hypothèse est renforcée par la symétrie de la bande 31,20. En effet, si la symétrie du feuillet déviait d'hexagonale à orthogonale ($\mathbf{a} > \sqrt{3} \times \mathbf{b}$), le dédoublement des bandes 31 et 02 induirait une asymétrie de la bande 31,02 (Drits *et al.*, 2007).

Avec la baisse du pH, la bande 31,02 se décale progressivement vers les grands angles. Or, si cette bande n'est que peu sensible à la structure des cristaux, elle est en revanche très

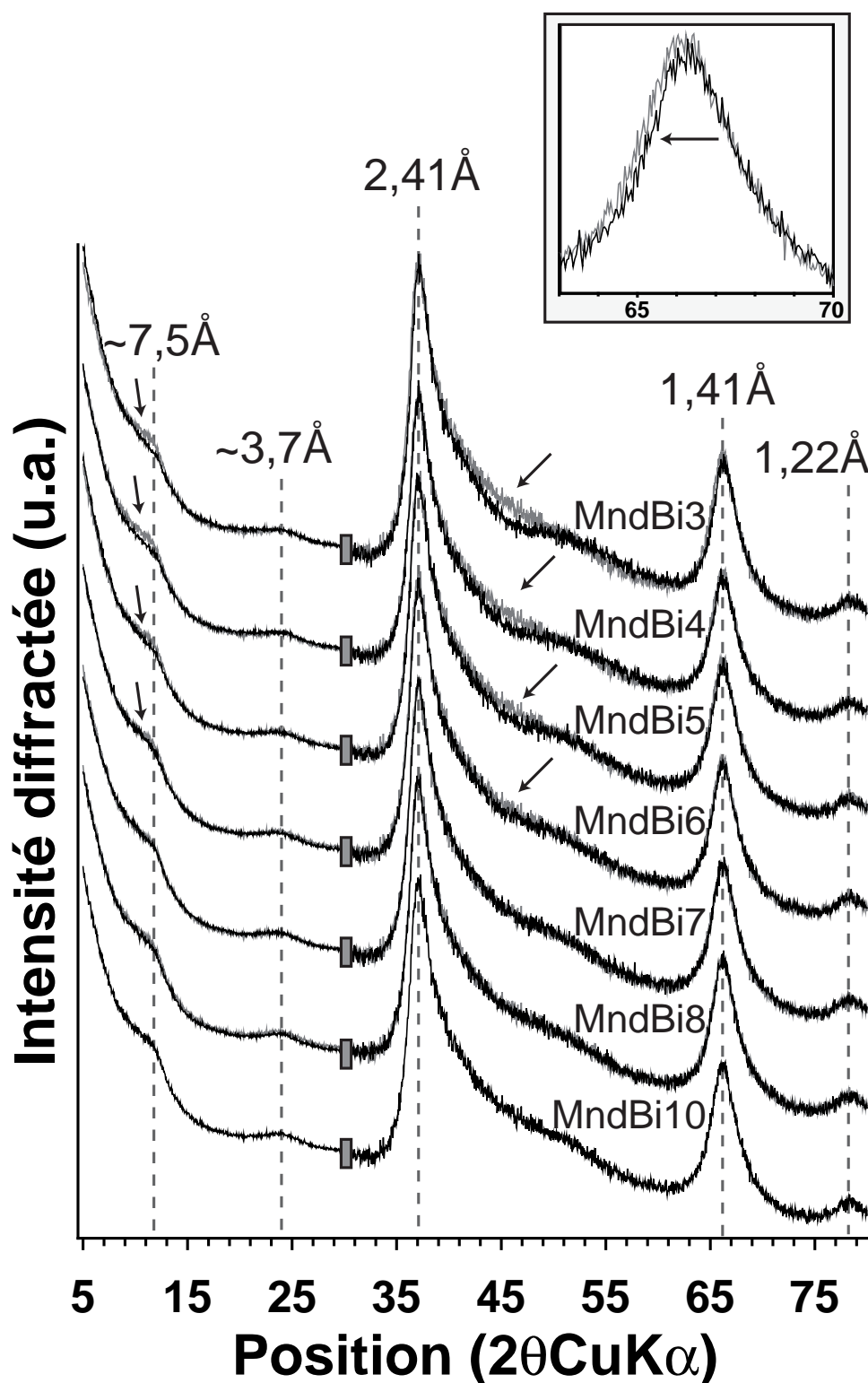


Fig. 3.8 – Diffractogrammes expérimentaux de δ -MnO₂ équilibré à différents pH. Le diffractogramme de MndBi10 superposé (en gris) avec chaque diffractogramme afin de mettre en évidence les évolutions subtiles des diffractogrammes avec le pH. Les flèches pointent les principales différences. Encadré : diffractogrammes de MndBi3 (en noir) et de MndBi10 (en gris), centré sur la bande de diffraction 31,02 afin de mettre en évidence le décalage de cette bande avec le pH. L'intensité est multipliée par un facteur 5 sur la zone 30-80° 2θ.

sensible aux paramètres de maille **a** et **b** (Drits *et al.*, 2007). De fait, un déplacement vers les grands angles est révélateur d'une diminution des paramètres de maille. La symétrie ne semblant pas varier avec le pH, on peut penser que les paramètres **a** et **b** évoluent parallèlement, et donc que la baisse du pH s'accompagne de la contraction de la maille, qui garde tout de même sa symétrie hexagonale.

La comparaison des diffractogrammes entre eux montre un progressif « creusement » à $\sim 47^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$, zone sensible notamment à la quantité d'espèces adsorbées en sphère interne à l'aplomb de lacunes foliaires. En effet, Drits *et al.* (2007) ont montré que plus la densité électronique au niveau des sites TC est élevée, plus ce creusement est important.

Il est donc probable que la baisse du pH s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'espèces adsorbées en position TC, en accord avec les données extraites des spectres EXAFS.

3.6.2 Simulation des bandes hk

La simulation des réflexions hk avait pour but de déterminer la structure des feuillets et la composition de l'interfoliaire de δ -MnO₂, et donc de quantifier les évolutions de structure déduites de l'analyse qualitative des spectres EXAFS et des diffractogrammes. Les paramètres de maille **a** et **b** ont été déterminés par simulation de la bande 31,02, qui est peu sensible aux autres paramètres structuraux. Les autres informations structurales (nature et taux occupation des différents sites cristallographiques, taille moyenne des domaines cohérents) ont été obtenus par la simulation de la bande 11,20.

Dans une première étape de modélisation, tous les diffractogrammes ont été simulés à l'aide d'un modèle structural unique, où seuls les taux d'occupation des sites variaient d'une simulation à l'autre, afin de limiter le nombre de variables à affiner. Une fois obtenu un modèle structural permettant de reproduire l'ensemble des diffractogrammes expérimentaux, les modèles ont été affinés individuellement, mais cette étape n'a conduit à aucune amélioration significative des modèles. Les modèles optimaux ne diffèrent donc entre eux que par les taux d'occupation de site, les paramètres de maille et taille des domaines cohérents.

Les meilleures simulations obtenues sont comparées aux diffractogrammes expérimentaux dans la Fig. 3.9, et les paramètres structuraux employés pour la construction des modèles sont présentés dans la Table 3.3.

3.6.3 Évolution structurale en fonction du pH

La modélisation des diffractogrammes expérimentaux permet donc de proposer un modèle d'évolution de la structure de δ -MnO₂ en fonction du pH.

À haut pH, les particules comportent en moyenne 15% de sites octaédriques vacants, dont la charge induite est compensée en partie par du manganèse trivalent adsorbé en

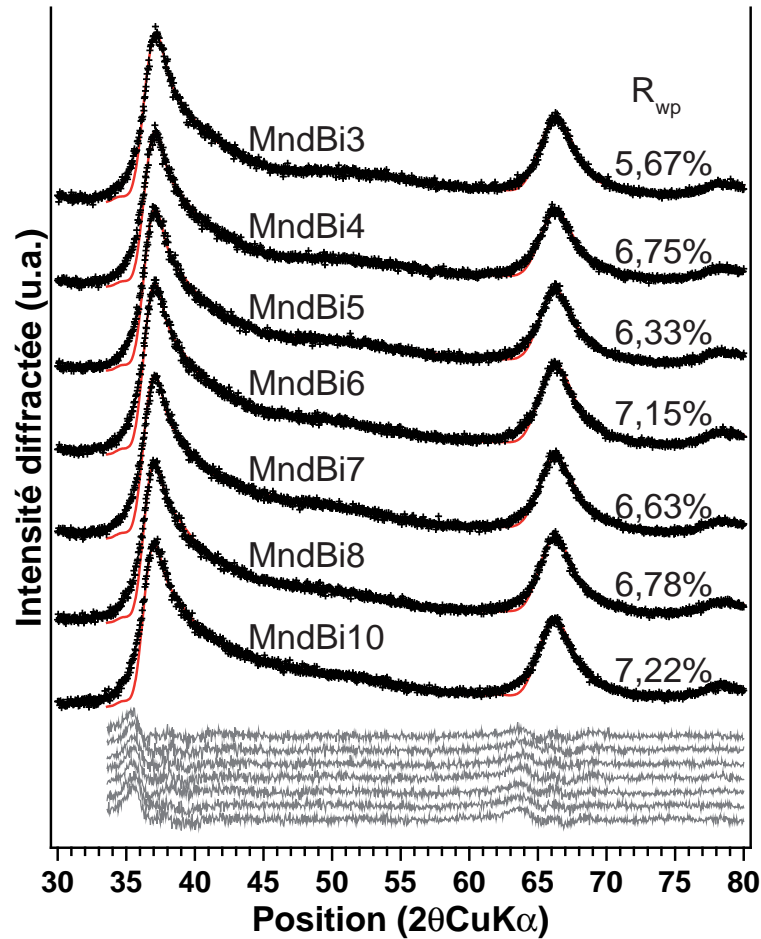


Fig. 3.9 – Simulation des bandes hk . Les croix noires représentent les points expérimentaux, les traits rouges les meilleures simulations obtenues et le trait gris le résidu de simulation.

Note : les valeurs de GoF sont égales à 3,66 (MnBi3), 4,77 (MnBi4), 4,41 (MnBi5), 5,58 (MnBi6), 4,93 (MnBi7), 5,10 (MnBi8) et 5,99 (MnBi10).

Atome	x	y	z	Occ. MndBi3	Occ. MndBi4	Occ. MndBi5	Occ. MndBi6	Occ. MndBi7	Occ. MndBi8	Occ. MndBi10
Mn _{feuille} (Mn1)	0,000	0,000	0,000	0,830	0,850	0,850	0,850	0,850	0,850	0,860
O _{Mn1} (O1)	0,333	0,000	0,139	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
T _C Mn (Mn2)	0,000	0,000	0,299	0,175	0,150	0,130	0,115	0,100	0,090	0,075
O _{Mn2} (O2)	-0,333	0,000	0,472	0,525	0,450	0,390	0,345	0,300	0,270	0,225
T _{EM} Mn (Mn3)	-0,333	0,000	0,299	0,010	0,010	0,010	0,010	0,015	0,015	0,020
O _{Mn3} (O3)	0,000	0,000	0,472	0,030	0,030	0,030	0,030	0,045	0,045	0,060
Na ⁺	-0,525	0,000	0,500	0,060	0,120	0,150	0,180	0,198	0,240	0,270
ceH2O _{Na} ⁺ (O4)	0,190	0,000	0,500	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300

Note : Les paramètres x, y et z sont exprimés en fraction des paramètres de maille **a**, **b** et de *d*(001), respectivement. Les facteurs de Debye-Waller, non affinés, sont égaux à 0,5 pour les atomes de manganèse foliaire (Mn1), 1,5 pour les atomes d'oxygène du feuillet (O1) et les espèces adsorbées en sphère interne (Mn2 et Mn3) et 2,0 pour les autres espèces interfoliaires. Le paramètres de maille **b** (Å) est égal à 2,834 (MndBi3), 2,835 (MndBi4), 2,837 (MndBi5), 2,838 (MndBi6), 2,839 (MndBi7), 2,840 (MndBi8) et 2,842 (MndBi10). **a** = $\sqrt{3} \times \mathbf{b}$. Le paramètre *d*(001), déduit de la modélisation des réflexions basales, est égal à 7,3Å. Le rayon moyen des cristaux est égal à 30 (MndBi3, MndBi7), 33 (MndBi4), 33,5 (MndBi5, MndBi6) et 35Å (MndBi8, MndBi10). Le taux de EMn^{3+} , calculé selon la méthode fournie en Annexe B, page 209, est égal à 12 (± 1) % (MndBi3), 12 (± 2) % (MndBi4), 13 (± 1) % (MndBi5), 15 (± 1) % (MndBi6), 11 (± 1) % (MndBi7), 12 (± 1) % (MndBi8) et 10 (± 1) % (MndBi10). Les occupations de site sont données, dans l'ensemble de ce manuscrit, comme la somme de toutes les positions équivalentes dans la structure. Voir la Table 8.3 pour plus de détails.

Tab. 3.3 – Données cristallographiques employées pour construire les meilleures simulations aux diffractogrammes expérimentaux.

position TC, mais aussi par une quantité importante de sodium adsorbé en sphère externe au milieu de l'interfoliaire. Lorsque le pH diminue, les particules sont progressivement rognées dans les trois dimensions de l'espace, comme montré par la diminution de la taille des cristallites, ce qui conduit à la mise en solution de manganèse foliaire. Une partie de ce manganèse va s'adsorber en position TC au-dessus ou en dessous de lacunes, en remplaçant ainsi le sodium. Ce dernier va donc passer en solution.

À bas pH, on observe une légère augmentation du taux de lacunes foliaires (3% des sites foliaires). Il est possible que cette légère hausse témoigne d'une adsorption de ^{DC}Mn en bordure des feuillets. En effet, pour la modélisation de la diffraction des rayons X, un site TC et un site DC présentent un signal proche et ne peuvent que difficilement être résolus, en particulier sur ces systèmes extrêmement désordonnés. Il est également possible que cette augmentation soit liée à la mise en solution préférentielle du $^{E}Mn^{3+}$ qui engendre des contraintes structurales dues à l'effet Jahn-Teller. Cependant, la variation du taux d'occupation des sites foliaires est de l'ordre de l'incertitude sur le taux de $^{E}Mn^{3+}$, ce qui ne permet pas de trancher entre les deux effets.

Lorsque le pH diminue, les paramètres de maille **a** et **b** diminuent également, ce qui révèle une contraction de la structure. Le taux de lacunes foliaires ne montre aucune tendance à la baisse, et semble même montrer une légère augmentation. Or, une augmentation du taux de lacunes non couvertes devrait normalement s'accompagner d'une augmentation du paramètre de maille, comme discuté par la suite (§ 3.7, page 88). Il est donc possible que la contraction observée soit liée à l'augmentation de la quantité de ^{TC}Mn , qui induit un déplacement vers lui des atomes d'oxygène formant les lacunes, et ce afin de compenser au mieux sa charge.

Cohérence avec les données EXAFS

Les données obtenues par modélisation de la diffraction des rayons X sont en accord satisfaisant avec l'analyse faite des spectres EXAFS. Les données des deux techniques sont notamment en accord sur la contraction de la structure avec la baisse du pH, ainsi que sur l'augmentation de la quantité de ^{TC}Mn avec la baisse du pH.

La modélisation de la diffraction des rayons X a finalement permis de lever l'ambiguïté sur l'origine de la réduction d'amplitude des spectres EXAFS avec la baisse du pH, en montrant que l'augmentation de l'acidité du milieu induit une diminution de la taille moyenne des cristaux, ce qui augmente la proportion de manganèse en bordure du feuillet et induit donc une baisse de l'amplitude des fréquences Mn–Mn1 et Mn–Mn3.

Détails structuraux

Les simulations intègrent bien le ratio N_{a}/M_{n} mesuré par ICP-AES, mais la cohérence avec les mesures du degré d'oxydation moyen du manganèse est moins évidente. Le degré d'oxydation moyen du manganèse calculé en supposant que tout le manganèse foliaire est tétravalent et que tout le manganèse interfoliaire est trivalent est en effet significative-

ment plus élevé ($\sim 0,1$) que les valeurs issues du titrage. Afin de réconcilier les résultats de simulation et les mesures par titrage, il faut donc supposer que le feuillet contient une proportion de manganèse trivalent. Cette quantité reste sensiblement constante, de l'ordre de $\sim 11\%$ des atomes du feuillet, pour l'ensemble de la série pH. Seule la valeur de MndBi6 est significativement différente (15%). Cependant, la mesure obtenue par titrage (Fig. 3.1(a)) n'est pas totalement cohérente avec l'évolution observée pour la série pH, il est donc possible que cette mesure soit légèrement faussée.

Les positions cristallographiques déterminées ici pour les espèces adsorbées en sphère interne et l'eau interfoliaire sont conformes avec les données publiées pour des birnessites comportant des quantités variables de défauts structuraux (par ex. Post *et al.*, 2002; Silvester *et al.*, 1997; Lanson *et al.*, 2000, 2002a, 2008; Villalobos *et al.*, 2006). La position cristallographique de l'eau interfoliaire implique des distances $\text{H}_2\text{O}_{\text{interfoliaire}} - \text{O}_{\text{feuillet}}$ de $2,73\text{\AA}$, favorables pour la création de liaisons hydrogène.

La position du sodium est en revanche sensiblement différente de celle reportée pour la birnessite sodique (Lanson *et al.*, 2002b), même si les études s'accordent pour placer ces cations à l'aplomb des cavités tridentates.

Il est à noter qu'il est difficile d'exclure qu'une partie de la densité électronique attribuée ici à de l'eau interfoliaire ne soit en réalité du sodium, et inversement, à cause du fort désordre structural qui règne sur ces sites (Johnson et Post, 2006). En effet, les facteurs de diffusion de l'eau et du sodium sont proches (Waasmaier et Kirfel, 1995), et les environnements locaux sont très proches. En particulier, les distances de ces deux positions cristallographiques aux atomes d'oxygène du feuillet sont semblables (par ex. la distance au plus proche atome du feuillet est dans les deux cas de $2,73\text{ \AA}$).

On peut cependant penser que la majorité du sodium est bien localisé au niveau des cavités tridentates, alors que l'eau interfoliaire est située au-dessus des faces des octaèdres. La modélisation des diffractogrammes montre en effet que lors de l'évolution de la structure avec le pH, la densité électronique reste constante au-dessus des faces des octaèdres, alors qu'elle diminue avec le pH au niveau des cavités tridentates. Or, si les molécules d'eau étaient réparties entre les deux sites, sans affinité particulière pour l'un des deux, il serait normal que l'eau se répartisse entre les deux sites à bas pH. Or, on observe que dans la structure de MndBi3, la très grande majorité de la densité électronique est située au-dessus des faces des octaèdres.

D'autre part, la position à l'aplomb des cavités tridentates permet la minimisation de la répulsion électrostatique entre Na^+ et Mn^{4+} , notamment grâce à la présence des atomes d'oxygène délimitant les cavités et qui sont situés entre ces deux cations.

3.6.4 Simulation des réflexions basales

La simulation des réflexions basales avait pour objectif de déterminer le nombre de feuillets empilés de façon cohérente selon c^* , ainsi que la capacité du modèle établi par simulation des réflexions hk à reproduire l'ensemble du diffractogramme expérimental.

Les paramètres structuraux (nature et position des atomes dans la maille) déterminés lors de la simulation des bandes hk ont été conservés, la seule variable structurale étant alors la taille moyenne des particules selon c^* , c'est-à-dire le nombre moyen de feuillets empilés.

Les meilleures simulations obtenues sont comparées aux diffractogrammes expérimentaux dans la Fig. 3.10.

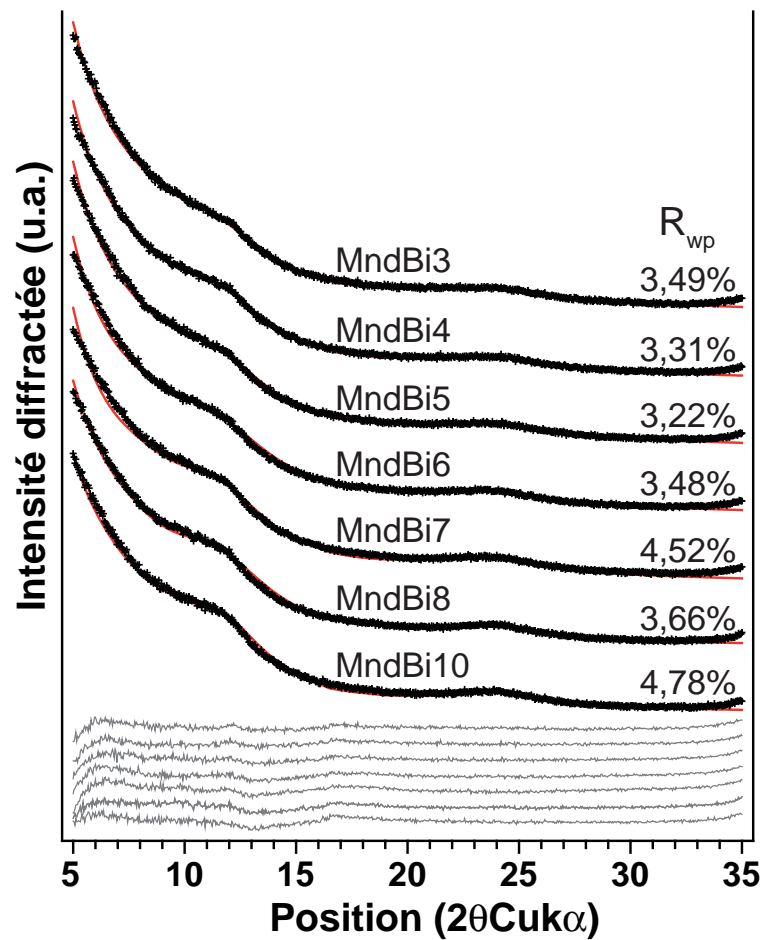


Fig. 3.10 – Simulation des réflexions $00L$. Les croix noires représentent les points expérimentaux, les traits rouges les meilleures simulations obtenues et le trait gris le résidu de simulation.

Note : le nombre moyen de feuillets empilés selon c^* est de 1,4 (MnBi3), 1,5 (MnBi4, MnBi5, MnBi6), 1,6 (MnBi7, MnBi8) et 1,7 (MnBi10). Les valeurs de GoF sont égales à 4,07 (MnBi3), 3,77 (MnBi4), 3,66 (MnBi5), 5,58 (MnBi6), 4,93 (MnBi7), 4,66 (MnBi8) et 8,07 (MnBi10).

Comme la faible résolution des réflexions basales le laissait voir, les particules sont pour l'essentiel des monofeuillets. Elles comportent en effet, pour chaque échantillon, moins de deux feuillets empilés en moyenne, et le nombre médian est de un feuillet. Lorsque le

	O1 ^a	O1 ^b	O1 ^c	O2/03	O4	Σ
Mn1	0,625 $\xrightarrow{\times 6}$ $\times 3 \downarrow$	0,625 $\times 2 \downarrow$	0,625 $\times 2 \downarrow$			3,8
Mn2/Mn3		0,507 $\xrightarrow{\times 3}$		0,431 $\xrightarrow{\times 3}$		2,8
Na ⁺			0,082 0,011 $\xrightarrow{\times 2}$		0,238 0,049 0,048	0,6
H ⁺			0,272	0,815 $\times 2 \downarrow$	0,815 $\times 2 \downarrow$	
Σ	1,9	1,8	1,3 - 1,6 ^d	2,1	1,6 - 1,9 ^e	

Note : ^a : O1 est coordonné à trois atomes de manganèse du feuillet. ^b : O1 est situé au niveau d'une lacune et coordonné à deux atomes de manganèse du feuillet et un atome de ^{TC}Mn ou ^{TE}Mn. ^c : O1 est situé au niveau d'une lacune et coordonné à deux oxygènes du feuillet et un O4 ou un Na⁺. ^d : Selon la présence d'une coordination avec Na⁺ ou un H⁺ lié à un O4. ^e : Suivant la présence d'une coordination avec Na⁺ ou non. Le calcul de valence dans les molécules d'eau est effectué en utilisant la distance O–H fournie par Császàr *et al.* (2005)

Tab. 3.4 – Table de valence des éléments de la structure. Calculs effectués en utilisant les paramètres de maille de MndBi6. Voir le texte pour plus de détails.

pH diminue, le nombre moyen de feuillet empilé diminue, comme attendu après examen qualitatif des diffractogrammes.

3.7 Validation du modèle structural : calculs de valence

Le calcul de valence de l'ensemble des atomes de la structure a pour but de vérifier que les positions atomiques déterminées précédemment sont cohérentes avec la valence théorique des éléments, et permet donc de fournir une contrainte supplémentaire sur la validité des modèles structuraux, comme montré par Gaillot *et al.* (2003). Les calculs, effectués en utilisant le programme VALENCE for DOS (Brown, 1996) et les paramètres de Brese et O' Keeffe (1991), sont présentés dans la Table 3.4.

Les résultats montrent que les charges sont correctement compensées pour l'ensemble des atomes de la structure, à l'exception du sodium et des oxygènes foliaires délimitant des lacunes non couvertes par du manganèse interfoliaire.

La sous-saturation apparente du sodium pourrait être liée au caractère nanocristallin et turbostratique des échantillons. De par la nature nanométrique et la prédominance de

cristaux monofoliaires, on peut d'une part penser qu'une partie de la charge du sodium est compensée par de l'eau non structurale adsorbée à la surface des cristaux. D'autre part, pour les cristaux composés de deux ou plus feuillets empilés, il est probable que la charge du sodium soit partiellement compensée par les oxygènes du feuillet adjacent, contribuant ainsi à lier les feuillets entre eux. Cependant, il n'est pas ici possible de calculer cette contribution à cause de la nature turbostratique de l'empilement.

La sous-saturation apparente des atomes d'oxygène du feuillet peut s'expliquer si l'on suppose que lorsque les sites octaédriques sont vacants, les oxygènes de ces lacunes vont se rapprocher des deux autres atomes de manganèse du feuillet afin de mieux compenser leur charge. Ce déplacement, s'opérant de façon équiprobable à $\pm n \times 120^\circ$, aura pour effet d'augmenter la taille des octaèdres vacants par rapport aux octaèdres occupés. Or, la diffraction des rayons X pourra modéliser ces trois positions par une seule position moyenne sans perte significative de la qualité de simulation, et cet effet, discuté plus en détail dans le chapitre consacré à l'adsorption du zinc, n'est donc pas pris en compte dans le calcul de valence.

Effet du vieillissement sur la structure de $\delta\text{-MnO}_2$

Sommaire

4.1 Introduction	92
4.2 Comparaison qualitative des diffractogrammes	92
4.2.1 Évolution entre échantillons « frais » et vieillis	92
4.2.2 Inter-comparaison des échantillons vieillis	94
4.2.3 Cas particulier : MnBi_3a	94
4.3 Modélisation des diffractogrammes	96
4.3.1 Modélisation des bandes de diffraction hk	96
4.3.2 Étude la zone bas angles	98
4.4 Discussion	99
4.4.1 Évolution de la structure avec le temps	99
4.4.2 « Structure » des échantillons turbostratiques selon \mathbf{c}^*	100

4.1 Introduction

Les échantillons utilisés pour étudier l'effet du pH sur la structure de $\delta\text{-MnO}_2$ ont été conservés environ 40 mois à l'abri de la lumière et de l'humidité, puis ont été ré-analysés par diffraction des rayons X, dans le but de tester leur stabilité dans le temps. La somme des analyses conduites sur les échantillons frais n'a pas permis de conserver assez de matière pour l'analyse de MndBi7 et MndBi8.

Les échantillons vieillis seront nommés par la suite MndBiXXa (âgé), où XX représente, comme pour les échantillons frais, le pH d'équilibre. Cette étude avait notamment pour but de déterminer l'évolution temporelle de la réactivité des particules, mais aussi, en cas de transformations structurales importantes, de comprendre les relations entre les différents minéraux manganifères présents dans l'Environnement.

La compréhension de la stabilité des minéraux et leurs possibles transformations doit en particulier permettre de comprendre les mécanismes de formation des minéraux secondaires. Les implications environnementales de la stabilité des phyllomanganates sont parfaitement illustrées par une étude récente qui a montré que la vernadite peut, dans certaines conditions particulières, se transformer en todorokite dans des milieux sédimentaires naturels (Bodeï *et al.*, 2007). La première implication réside dans le fait que les structures tunnel comme la todorokite ont une surface spécifique beaucoup plus faible que leurs précurseurs lamellaires. De plus, l'origine de la charge est généralement différente dans les deux types de structures : dans les structures tunnel, la réactivité sera presque exclusivement liée à la présence de cations hétérovalents. En revanche, comme cela a été montré largement dans ce manuscrit, et plus précisément dans le chapitre précédent, la charge dans les minéraux lamellaires pourra résulter non seulement de la présence de cations hétérovalents dans le feuillet, mais aussi de lacunes octaédriques.

Ces deux caractéristiques font que les minéraux lamellaires vont avoir une réactivité généralement beaucoup plus élevée que les structures tunnel vis-à-vis des cations polyvalents.

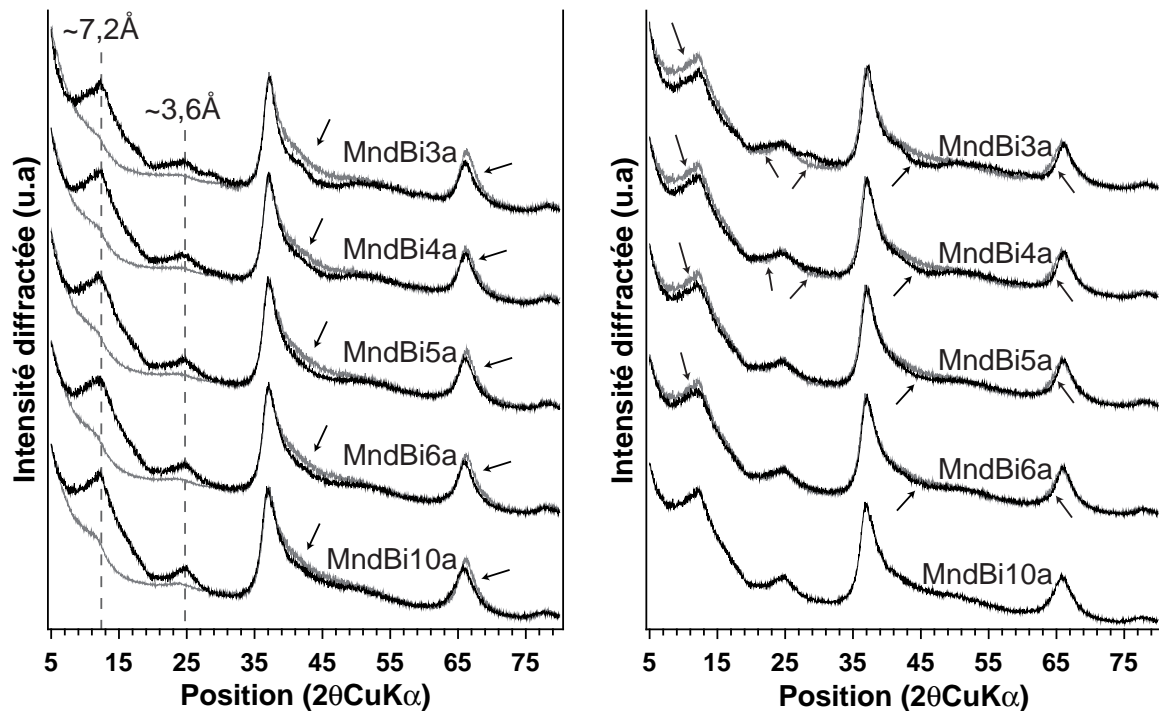
En revanche, Bodeï *et al.* (2007) a également montré que la transformation de la vernadite en todorokite est un puits potentiel pour les métaux initialement adsorbés dans l'interfoliaire de la vernadite car, lors de leur formation, le nickel initialement présent en position TC sur la vernadite est intégré à la structure tunnel. Le nickel est ainsi fortement immobilisé, puisque non disponible pour des échanges cationiques.

4.2 Comparaison qualitative des diffractogrammes

4.2.1 Évolution entre échantillons « frais » et vieillis

La Fig. 4.1(a) compare les diffractogrammes des échantillons fraîchement préparés et vieillis. Pour chacun des échantillons testés, le diffractogramme de l'échantillon vieilli

montre une importante évolution sur l'ensemble du diffractogramme. Ce premier résultat indique donc que les cristaux ne sont pas stables, et qu'ils tendent à évoluer vers une autre structure que la configuration initiale.



(a) Comparaison des diffractogrammes des échantillons fraîchement synthétisés (traits gris) et des échantillons vieillis (traits noirs sur-imposés). Les flèches indiquent les différences majeures entre les diffractogrammes des échantillons jeunes et vieillis. L'intensité est multipliée d'un facteur 3,65 sur la zone hauts angles ($30-80^\circ 2\theta_{CuK\alpha}$) pour les diffractogrammes des échantillons fraîchement préparés

(b) Comparaison des diffractogrammes des échantillons vieillis avec MndBi10a. Les flèches pointent les différences majeures entre les diffractogrammes.

Fig. 4.1 – Étude qualitative des échantillons vieillis : comparaison des diffractogrammes avec ceux des échantillons fraîchement préparés, et comparaison des diffractogrammes des échantillons vieillis avec MndBi10a.

Dans la zone petits angles ($5-30^\circ 2\theta_{CuK\alpha}$), le diffractogramme de l'échantillon vieilli montre une baisse importante du fond continu, ainsi que des raies basales à $\sim 7,2\text{\AA}$ et $\sim 3,6\text{\AA}$ beaucoup mieux résolues que sur les diffractogrammes des échantillons fraîchement préparés. Cette évolution indique une augmentation du nombre moyen de feuillets empilés selon c^* .

Les diffractogrammes des échantillons vieillis montrent de plus un épaulement marqué du côté grands angles de la réflexion 001, ce qui pourrait indiquer que la distance basale n'est pas homogène dans les échantillons.

Dans la zone grands angles (30 - 80° 2θ CuK α), plusieurs différences sont visibles. Tout d'abord, l'ensemble des diffractogrammes présente une augmentation du « creusement » à $\sim 47^\circ$ 2θ CuK α avec le temps. Or la bibliographie, ainsi que l'étude de l'évolution de δ -MnO₂ en fonction du pH, montre que ce creusement peut être directement relié à la quantité d'espèces interfoliaires adsorbées en position TC, c'est à dire à l'aplomb de lacunes foliaires. Les particules étant restées isolées durant tout le processus de vieillissement, le seul cation à même de venir se placer en configuration TC est donc le manganèse. Ces données indiquent donc que le vieillissement des cristaux de δ -MnO₂ s'accompagne d'une augmentation de la quantité de manganèse en position TC.

La deuxième évolution est visible sur la bande de diffraction $31,02$, à $\sim 1,4\text{\AA}$. En effet, cette bande se déplace vers la région petits angles avec le vieillissement. Or, comme nous l'avons vu précédemment, cette bande n'est fortement sensible qu'aux paramètres de maille **a** et **b**, et le déplacement observé est donc indicateur de l'augmentation des paramètres de maille lors du vieillissement de δ -MnO₂. Le vieillissement ne s'accompagne pas de l'apparition d'une asymétrie de la bande, ce qui indique que la symétrie du feuillet est préservée.

4.2.2 Inter-comparaison des échantillons vieillis

La comparaison systématique des diffractogrammes des échantillons vieillis avec Mn-dBi10a (voir Fig. 4.1(b)) montre là encore des différences sur l'ensemble des diffractogrammes. La zone petits angles montre que plus le pH d'équilibre initial des particules était bas, moins la raie 001 est intense, et plus la résolution de la raie 002 diminue. Cette observation indique donc que plus le pH d'équilibre était bas, plus la taille des domaines cohérents selon c^* , c'est-à-dire le nombre moyen de feuillets empilés de façon cohérente, est faible, comme observé sur les échantillons fraîchement préparés.

Dans la zone grands angles, les échantillons ont le même comportement relatif que les échantillons jeunes. En effet, le creusement à $\sim 47^\circ$ 2θ CuK α est de plus en plus marqué lorsque le pH d'équilibre initial baisse, ce qui indique que plus le pH initial était bas, plus les échantillons vieillis contiennent d'espèces en position TC. Un examen de la bande de diffraction $31,02$ montre que plus le pH diminue, plus cette bande se déplace vers les grands angles, ce qui tend à montrer que plus le pH d'équilibre était bas, plus le paramètre de maille des échantillons vieillis est petit.

4.2.3 Cas particulier : Mn-dBi3a

Le diffractogramme de Mn-dBi3a ne sera pas modélisé par la suite, contrairement à celui des autres échantillons vieillis. Un examen attentif de ce diffractogramme révèle en effet des modulations qui ne semblent pas être liées à δ -MnO₂, comme montré par des flèches sur la Fig. 4.2.

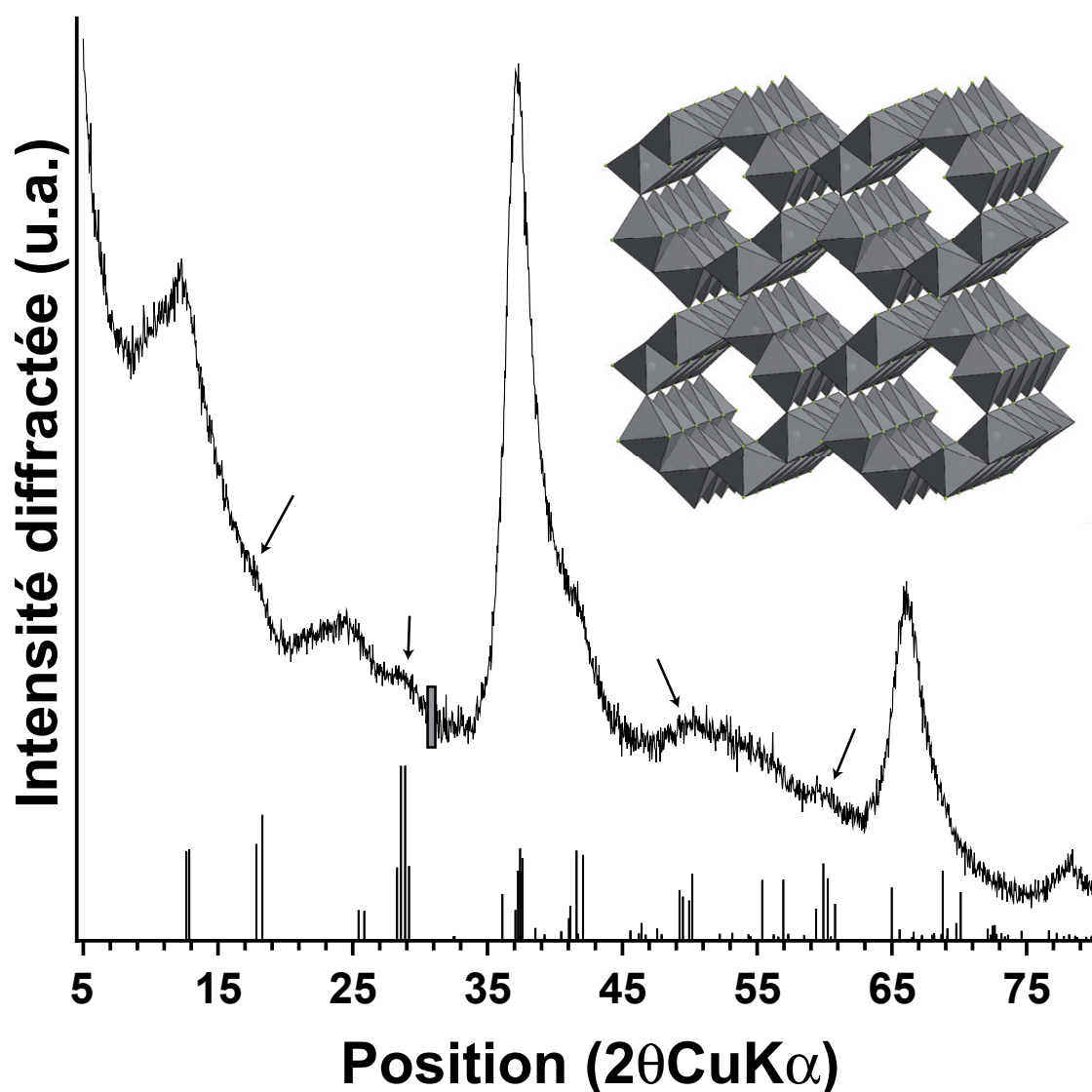


Fig. 4.2 – Diffractogramme de Mn_2Bi_3 vieilli ($\text{Mn}_2\text{Bi}_3\text{a}$). Les traits verticaux indiquent les positions des pics de diffraction attendus pour la cryptomelane. Les positions et intensités relatives sont celles reportées pour la structure décrite par Post *et al.* (1982) et représentée schématiquement en haut à droite de la figure. Les octaèdres constituent la sphère de coordination du manganèse (sphères blanches) formée par les oxygènes (sphères vertes). Les flèches pointent les zones du diffractogramme où une contribution autre que $\delta\text{-MnO}_2$ est visible. Le rectangle gris à $\sim 30^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$ matérialise l'augmentation artificielle de l'intensité d'un facteur 1,5 entre la zone bas angles ($5\text{-}30^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$) et hauts angles ($30\text{-}80^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$).

On pourrait penser qu'avec le temps, la structure de $\delta\text{-MnO}_2$ a évolué pour minimiser les fautes d'empilement aléatoire, et que ces modulations sont attribuables à une telle évolution. En effet Lanson *et al.* (2008) ont montré que des modulations apparaissent nettement lorsque le taux d'empilement aléatoire dans la structure passe en dessous de 90%.

Nous avons également effectué des calculs similaires afin de mettre en évidence si les modulations observées sur le diffractogrammes de MndBi3a pouvaient être liées à une baisse des fautes d'empilement aléatoire entre feuillets successifs. Ce calcul a été effectué avec l'exemple de MndBi4a, car il n'a pas été possible de déterminer de modèle structural satisfaisant pour MndBi3a. Le résultat (Fig. 4.3) montre que les contributions sur le diffractogramme de MndBi3a ne peuvent pas être expliquées par une telle diminution.

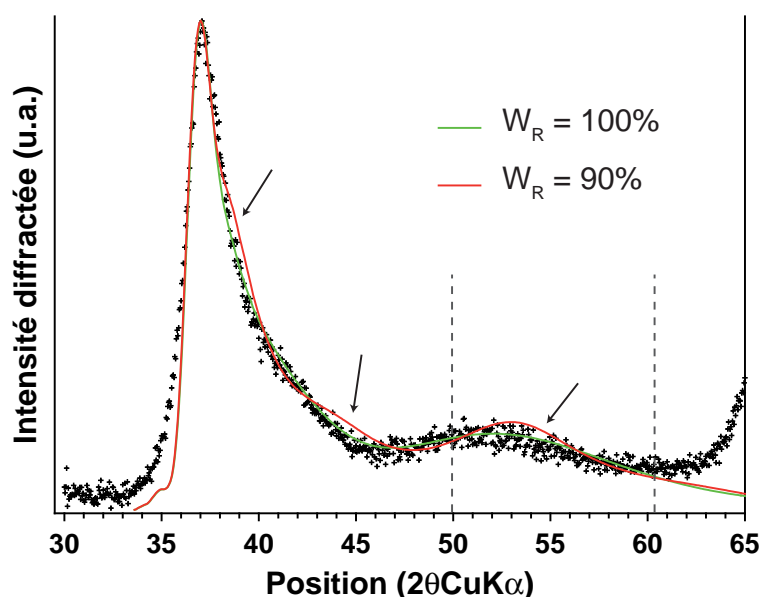


Fig. 4.3 – Sensibilité des diffractogrammes calculés au taux de fautes d'empilement aléatoire (W_R – § 2.3.4, page 50). Calcul effectué avec l'exemple de MndBi4a. Les croix noires représentent les points expérimentaux, le trait continu vert le modèle optimal, obtenu en supposant un empilement turbostratique ($W_R = 100\%$) et le trait continu rouge un calcul effectué en réduisant le taux d'empilement aléatoire à 90%. Les traits tiretés gris indiquent les positions où des contributions supplémentaires sont observées sur le diffractogramme de MndBi3a.

La contribution supplémentaire au diffractogramme de MndBi3a a donc été attribuée à la présence d'un analogue de la cryptomelane, une structure tunnel $[2 \times 2]$. Ce résultat sera discuté par la suite dans ce chapitre.

4.3 Modélisation des diffractogrammes

4.3.1 Modélisation des bandes de diffraction hk

La méthode employée pour la simulation des diffractogrammes de MndBi4a, MndBi5a, MndBi6a et MndBi10a s'est faite de la même manière pour chaque échantillon. Dans

chaque cas, le modèle structural obtenu lors de la simulation des diffractogrammes des échantillons fraîchement préparés a été employé comme modèle initial. Puis, les paramètres de maille **a** et **b** ont été ajustés par modélisation de la bande de diffraction 31,02.

Dans un deuxième temps, les occupations de site ont été ajustées par modélisation de la bande 11,20, en posant l'hypothèse que les positions atomiques ne variaient pas entre les échantillons fraîchement préparés et les échantillons vieillis. Une simulation satisfaisante a été obtenue lors de cette étape en ne modifiant que les occupations des sites ^EMn, ^{TE}Mn et ^{TC}Mn.

Finalement, un ajustement des positions atomiques, de la taille des cristallites, ainsi qu'une deuxième étape d'ajustement des taux d'occupation de site ont été réalisés individuellement par modélisation de la bande de diffraction 11,20. Cependant ajuster les positions atomiques n'a pas permis d'améliorer significativement la qualité de simulations. La seule différence majeure entre les structures des échantillons fraîchement préparés et des échantillons vieillis réside donc dans les quantités de lacunes foliaires et de manganèse adsorbé à l'aplomb de ces lacunes.

Les meilleures simulations obtenues sont présentés dans la Fig. 4.4, et les paramètres de simulation sont présentés dans la Table 4.1.

Atome	x	y	z	Occ. MndBi4a	Occ. MndBi5a	Occ. MndBi6a	Occ. Mndbi10a
Mn1	0,000	0,000	0,000	0,740	0,740	0,770	0,790
O1	0,333	0,000	0,139	2,000	2,000	2,000	2,000
Mn2	0,000	0,000	0,299	0,300	0,280	0,230	0,165
O2	-0,333	0,000	0,472	0,900	0,840	0,690	0,495
Mn3	-0,333	0,000	0,299	0,018	0,030	0,030	0,040
O3	0,000	0,000	0,472	0,053	0,090	0,090	0,120
Na ⁺	-0,525	0,000	0,500	0,120	0,150	0,180	0,270
O4	0,190	0,000	0,500	0,300	0,300	0,300	0,300

Note : Les facteurs de Debye-Waller, non affinés, sont égaux à 0,5 pour les atomes de manganèse foliaire (Mn1), 1,5 pour les atomes d'oxygène du feuillet (O1) et les espèces adsorbées en sphère interne (Mn2 et Mn3) et 2,0 pour les autres espèces. Le paramètre de maille **b** (Å) est égal à 2,835 (MndBi4a), 2,840 (MndBi5a), 2,840 (MndBi6a) et 2,851 (MndBi10). **a** = $\sqrt{3} \times \mathbf{b}$. Le rayon moyen des cristallites (Å) est égal à 34 (MndBi10a), 35 (MndBi5a, MndBi6a) et 38 (MndBi4a).

Tab. 4.1 – Paramètres structuraux (nature et position des atomes dans la maille) issus des simulations des échantillons de δ -MnO₂ vieillis. Les atomes sont dénommés similairement aux simulations des diffractogrammes de δ -MnO₂ fraîchement préparés (Table 3.3).

Comme attendu après l'examen qualitatif des diffractogrammes, les échantillons vieillis comportent significativement plus de manganèse interfoliaire, en position TC, que les échantillons fraîchement préparés, ce qui démontre que la structure interfoliaire de δ -MnO₂ évolue avec le temps. La structure du feuillet évolue également. Le nombre de

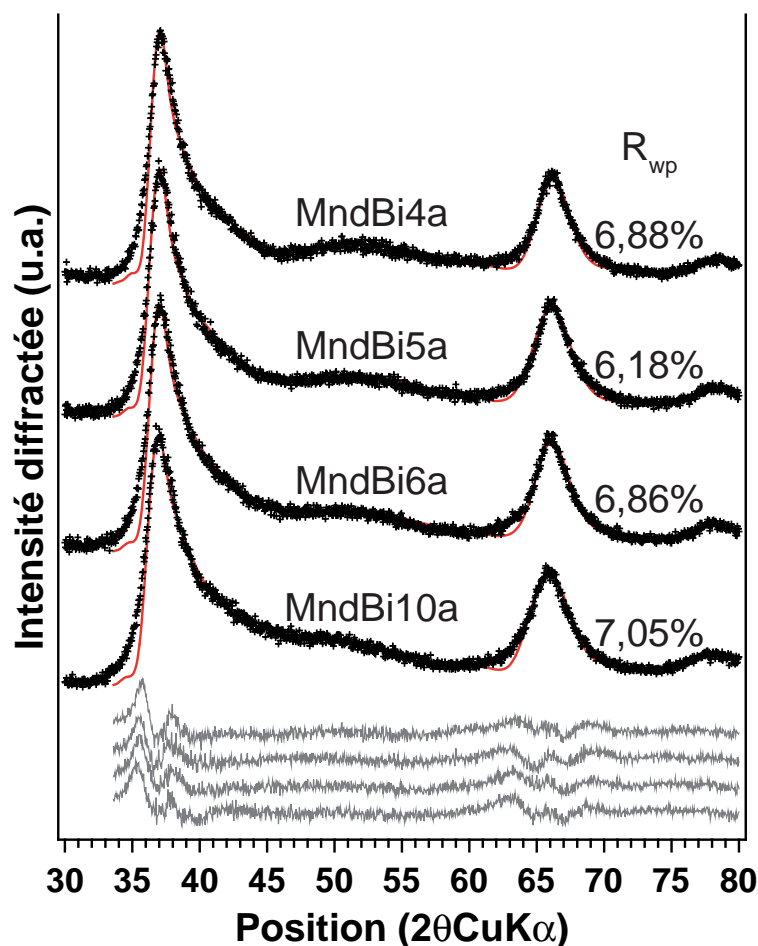


Fig. 4.4 – Simulation des bandes de diffraction hk des échantillons vieillis. Les croix noires représentent les points expérimentaux, le trait continu rouge la meilleure simulation obtenue et le trait continu gris le résidu de simulation.

lacunes augmente avec le temps pour l'ensemble des échantillons ; les paramètres de maille évoluent quant à eux inégalement selon les échantillons, mais montrent tous une tendance à l'augmentation avec le temps.

En revanche, la taille des cristallites dans le plan **a-b** n'évolue pas significativement avec le temps.

4.3.2 Étude la zone bas angles

Il n'a pas été possible de réaliser de simulations satisfaisantes sur la zone bas angles des diffractogrammes des échantillons vieillis. Nous n'avons en particulier pas réussi à simuler avec un modèle simple l'épaulement présent sur la réflexion 001, l'ensemble des simulations effectuées présentant un déficit d'intensité fort du côté grands angles de cette réflexion. Ce déficit peut être expliqué par la formation de structures type cryptomelane, comme montré dans la discussion.

4.4 Discussion

4.4.1 Évolution de la structure avec le temps

L'évolution de la structure de δ -MnO₂ avec le temps se manifeste principalement par l'augmentation progressive de la quantité de manganèse interfoliaire en position TC. Au stade d'évolution le plus avancé que nous avons pu observer (MndBi3a), la structure lamellaire de δ -MnO₂ semble se transformer partiellement en une structure tunnel $[2 \times 2]$ de type cryptomelane.

Les quantités de ^{TC}Mn ont augmenté d'une quantité comparable aux quantités de Mn³⁺ foliaire présent dans les échantillons jeunes. En effet, le feuillet des échantillons fraîchement préparés contenait 12±2% (MndBi4), 13±1% (MndBi5), 15±1% (MndBi6) et 9±1% (MndBi10) de Mn³⁺, alors que les quantités de ^{TC}Mn ont elles augmenté de 15% (MndBi4a et MndBi5a), 12% (MndBi6a) et 9% (MndBi10a). Il est donc possible que le manganèse trivalent initialement présent dans les feuillets ait progressivement migré dans l'espace interfoliaire afin de minimiser les contraintes structurales dues à la déformation des octaèdres de Mn³⁺ (effet Jahn-Teller).

Dans le cas de MndBi4a, l'espace interfoliaire contient environ 15% de ^{TC}Mn de chaque coté du feuillet. Si l'on se fie à l'analyse qualitative des diffractogrammes (Fig. 4.1), les feuillets de δ -MnO₂ de MndBi3a doivent contenir des proportions encore plus importantes de ^{TC}Mn.

Or, une densité d'occupation de site supérieure à 1/6 va induire des interactions extrêmement fortes entre les sphères de coordination des ^{TC}Mn de feuillets adjacents, pour les cristaux composés de deux feuillets ou plus.

En particulier des distances H₂O_{TC_{Mn}}–H₂O_{TC_{Mn}} (O3 dans la Table 4.1) vont devenir beaucoup trop courtes. Il est donc possible que, lorsque le taux de ^{TC}Mn dépasse 1/6, les atomes de manganèse interfoliaire de deux feuillets adjacents partagent une ou plusieurs molécules d'eau de leurs sphères d'hydratation.

À titre de comparaison, dans la chalcophanite, qui comprend 1/7 de lacunes octaédriques, recouvertes de chaque coté par du zinc en coordination octaédrique, les distances H₂O_{TC_{Zn}}–H₂O_{TC_{Zn}} les plus courtes sont égales à 2,89Å (Post et Appleman, 1988). Les distances principales dans cette structure sont proches du cas présent : la distance basale est de ~7,1Å et la distance entre le zinc en position TC et ses atomes d'oxygène de coordination est de l'ordre de 2,1Å. Le taux d'occupation maximal de site TC qui permette de garder les plus petites distances entre les molécules d'eau de coordination du zinc serait de 1/6. Or, des distances H₂O–H₂O inférieures sont difficilement envisageables, eût égard au rayon de Van-der-Waals de la molécule d'eau (1,68±0,04Å selon Li et Nussinov, 1998).

La création de ces nouvelles liaisons entre les feuillets aurait pour effet de réduire légèrement la distance basale, en accord avec l'apparition d'un épaulement coté grands angles de la réflexion 001. Cette nouvelle liaison créerait également des « structures lo-

cales » de type cryptomelane, dans lesquelles les deux feuillets successifs constitueraient le toit et le plancher de la structure, et où les octaèdres de manganèse partageant leurs sphères d'hydratation formeraient les murs.

La présence de telles structures locales permettrait également d'expliquer comment il est possible d'observer l'apparition d'un signal de type cryptomelane alors que le caractère turbostratique des échantillons est pour l'essentiel préservé. En effet, la transformation de $\delta\text{-MnO}_2$ en une structure tunnel devrait favoriser l'organisation tridimensionnelle des feuillets.

Pour conclure, on peut penser que la transformation en structure tunnel ne sera jamais totale, car d'une part, en l'absence de réaction redox dans la structure de $\delta\text{-MnO}_2$, le potentiel de $^{\text{TC}}\text{Mn}^{3+}$ nécessaire pour bâtir les « murs » des structures tunnel semble épuisé, et d'autre part la transformation totale nécessiterait que le manganèse interfoliaire soit organisé en rangées afin que le processus de croissance puisse avoir lieu le long du tunnel, comme montré par différentes études. En effet, la transformation de la birnessite en structure tunnel est un phénomène bien décrit dans la bibliographie. En particulier, il a été montré que des structures tunnel, notamment $[2 \times 2]$, étaient obtenues par traitement hydrothermal de la birnessite sodique (NaBi , par exemple Feng *et al.*, 1998, 2001; Ching *et al.*, 2001). Il est probable que dans ce cas, comme pour la synthèse de la todorokite, les ions $^{\text{TC}}\text{Mn}^{3+}$, formant les embryons des futurs « murs » de la structure tunnel, se développent à partir des rangées initialement constituées de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ (voir la discussion conduite à ce sujet par Bodeï *et al.*, 2007), dont l'organisation permet la croissance des structures.

Or, dans la structure de $\delta\text{-MnO}_2$, aucun indice n'indique que le $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ soit organisé en rangées, et sa distribution dans le feuillet est donc probablement aléatoire. De fait, la transformation de $\delta\text{-MnO}_2$ en une structure tunnel sera *a priori* limitée.

4.4.2 « Structure » des échantillons turbostratiques selon \mathbf{c}^*

Les observations faites ici montrent que le niveau de cristallinité de $\delta\text{-MnO}_2$ selon \mathbf{c}^* est une fonction du temps. Même si il n'a pas été possible de réaliser de simulations satisfaisantes des réflexions basales, la meilleure résolution des raies 001 et 002 par rapport aux diffractogrammes des échantillons fraîchement préparés indique que le nombre moyen de feuillets empilés de façon cohérente augmente avec le temps. Or, les échantillons ont été conservés dans un milieu totalement sec, ce qui limite fortement les possibilités d'interaction entre particules. Cette observation suggère que les cristaux de $\delta\text{-MnO}_2$ fraîchement préparés comportaient un nombre de feuillets empilés de façon aléatoire plus important que celui modélisé par diffraction des rayons X. La cohérence de l'empilement selon \mathbf{c}^* était cependant limitée par l'absence de parallélisme entre feuillets adjacents.

Cette hypothèse est cohérente avec la présence d'eau interfoliaire dans des positions cristallographiques bien définies (*i.e.* au dessus des faces des octaèdres, au milieu de

l'« espace interfoliaire »). En effet, dans le cas où plusieurs feuillets sont empilés, l'eau, qui sera liée aux deux feuillets grâce à des liaisons hydrogènes, sera retenue au milieu de l'interfoliaire.

La présence de plusieurs feuillets empilés permettrait également d'expliquer la sous-saturation systématique des atomes de sodium. Dans le cas où plusieurs feuillets seraient empilés, alors le sodium pourrait partiellement compenser sa charge grâce aux atomes d'oxygène de deux feuillets adjacents au lieu d'un seul.

Évolution de δ -MnO₂ en fonction de la température

Sommaire

5.1	Diffraction des rayons X sur poudre	104
5.1.1	Résultats	104
5.2	Courbes thermogravimétriques	105
5.3	Conclusions	109

Ce court chapitre a pour but de caractériser l'évolution de la structure de δ -MnO₂ en réponse à l'augmentation de température, afin de comprendre les courbes thermogravimétriques de δ -MnO₂ dont la seule interprétation a été proposée, à notre connaissance, par Giovanoli (1994). Or, dans cette étude, seule la courbe d'évolution du poids a été étudiée. Ce chapitre vise également à expliciter comment a été choisi l'intervalle de température servant à estimer la quantité d'eau interfoliaire dans le § 3, page 65.

5.1 Diffraction des rayons X sur poudre

5.1.1 Résultats

L'interprétation des courbes thermogravimétriques passe par la compréhension de l'évolution structurale des échantillons lors de la montée en température. Les courbes de l'ensemble des échantillons étant proches, nous n'avons procédé à l'analyse que d'un seul échantillon. Les résultats présentés ici ont été obtenus sur MndBi3. Onze sous-échantillons de MndBi3 ont été réalisés et chauffés pendant 1h30 à respectivement 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 et 1100 °C. Ces échantillons seront par la suite nommés MndBi3-X, où X représente la température à laquelle l'échantillon a été porté.

Le diffractogramme de MndBi3-100 ne montrant pas de différence significative avec MndBi3, l'évolution structurale est supposée faible, et le diffractogramme ne sera pas présenté ici. Les diffractogrammes des dix autres échantillons sont présentés dans les Fig. 5.1 et Fig. 5.2.

Les meilleures références employées pour identifier les pics de diffraction sont :

- **Quartz et calcite.** Ces deux minéraux ont été introduits en quantités limitées dans les échantillons afin de s'assurer que le diffractomètre était à l'origine correctement calibré et qu'il ne subissait pas de déviation au cours des analyses conduites. Les fiches ICDD correspondant à ces deux minéraux sont la 00-046-1045 (Quartz) et 00-005-0586 (Calcite).
- **α -MnO₂.** Comme décrit dans l'introduction (§ 1.2.2, page 20), ce composé synthétique est une structure tunnel $[2 \times 2]$. Sa formule chimique est Mn^{IV}O₂. La fiche ICDD utilisée est la 00-044-0141.
- **Bixbyite.** Ce minéral appartient au groupe des structures compactes (§ 1.2, page 15), sa formule chimique est $[\text{Mn}_x^{\text{III}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{III}}]_2\text{O}_3$. Dans la présente étude, qui n'implique du fer à aucun moment, il est raisonnable de penser que la formule chimique est Mn₂^{III}O₃. La fiche ICDD utilisée ici est la 01-075-0894.
- **Hausmannite.** Tout comme la bixbyite, la hausmannite est une structure compacte. Sa formule chimique est Mn^{II}(Fe^{III},Mn^{III})₂O₄. Pour les mêmes raisons que la bixbyite, il est probable que l'analogue synthétique obtenu ici ait pour formule structurale Mn^{II}Mn^{III}₂O₄. La fiche ICDD utilisée est la 00-024-0734.

5.2 Courbes thermogravimétriques

Les courbes thermogravimétriques des échantillons sont présentées dans la Fig. 5.3.

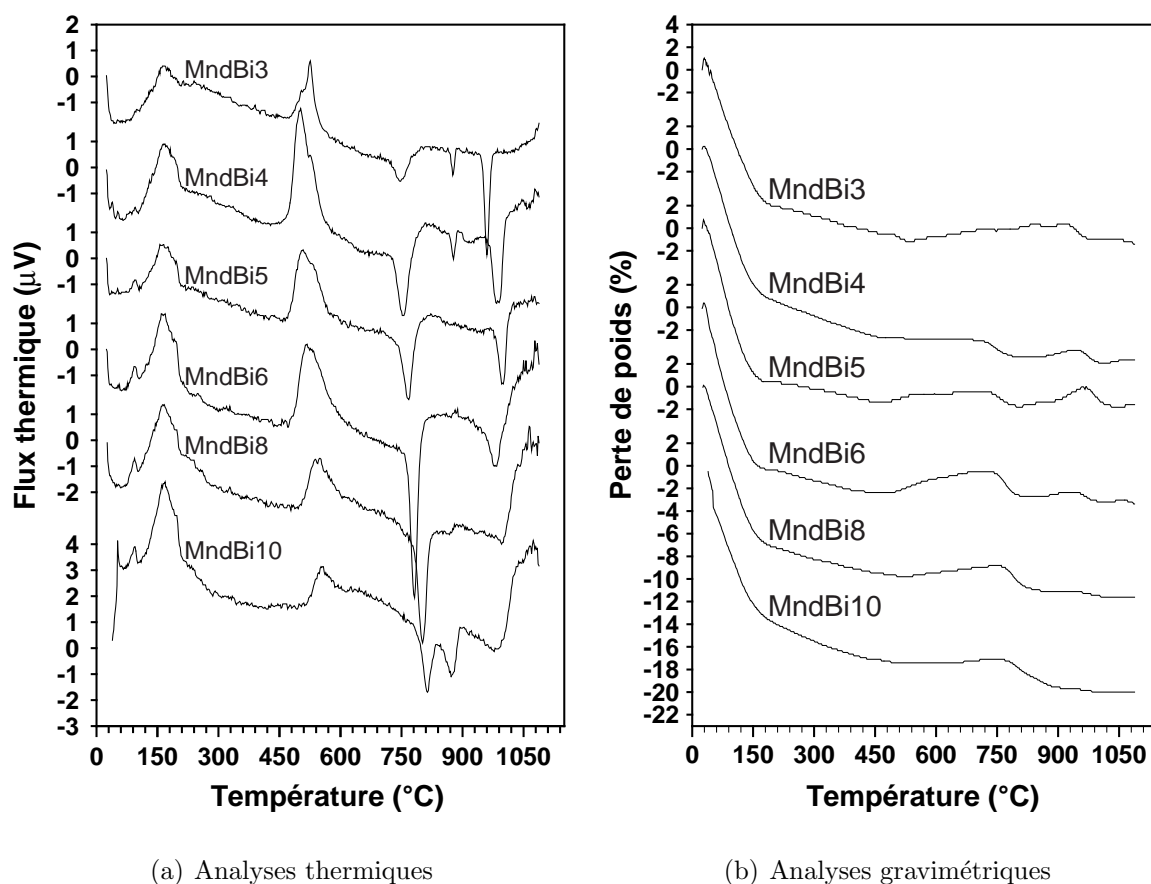


Fig. 5.3 – Analyses thermogravimétriques conduites entre 30 $^{\circ}\text{C}$ et 1080 $^{\circ}\text{C}$

Les analyses par diffraction des rayons X permettent d'attribuer les principaux pics thermiques à des transformations physiques et minérales, comme détaillé ci-dessous.

- **$\sim 95^{\circ}\text{C}$.** L'absence de transformation de la structure entre la température ambiante et 100 $^{\circ}\text{C}$ renforce l'hypothèse selon laquelle le pic à $\sim 95^{\circ}\text{C}$ est dû à la volatilisation de l'eau adsorbée. Cette interprétation est cohérente avec la perte de poids observée dès la température ambiante et jusqu'à ce pic.
- **$\sim 170^{\circ}\text{C}$.** Entre le diffractogramme enregistré à température ambiante et MnBi3-300, une contribution qui peut être attribuée à $\alpha\text{-MnO}_2$ apparaît faiblement. De ce fait, le pic pourrait être attribué à la transformation de $\delta\text{-MnO}_2$ en cette structure tunnel. Cependant, le diffractogramme de MnBi3-200 ne montre pas de contribution significative d'une structure tunnel, contribution qui n'est bien définie qu'à partir de 400 $^{\circ}\text{C}$. La perte de poids observée sur les analyses gravimétriques indique que l'eau interfoliaire est évaporée avant que la transformation de $\delta\text{-MnO}_2$ en $\alpha\text{-MnO}_2$ ne soit significative. On peut donc penser que, dans un premier temps, l'eau interfoliaire sort de la structure, ce qui va probablement provoquer une diminution de la distance basale dans $\delta\text{-MnO}_2$. Ce rapprochement permettrait d'initier

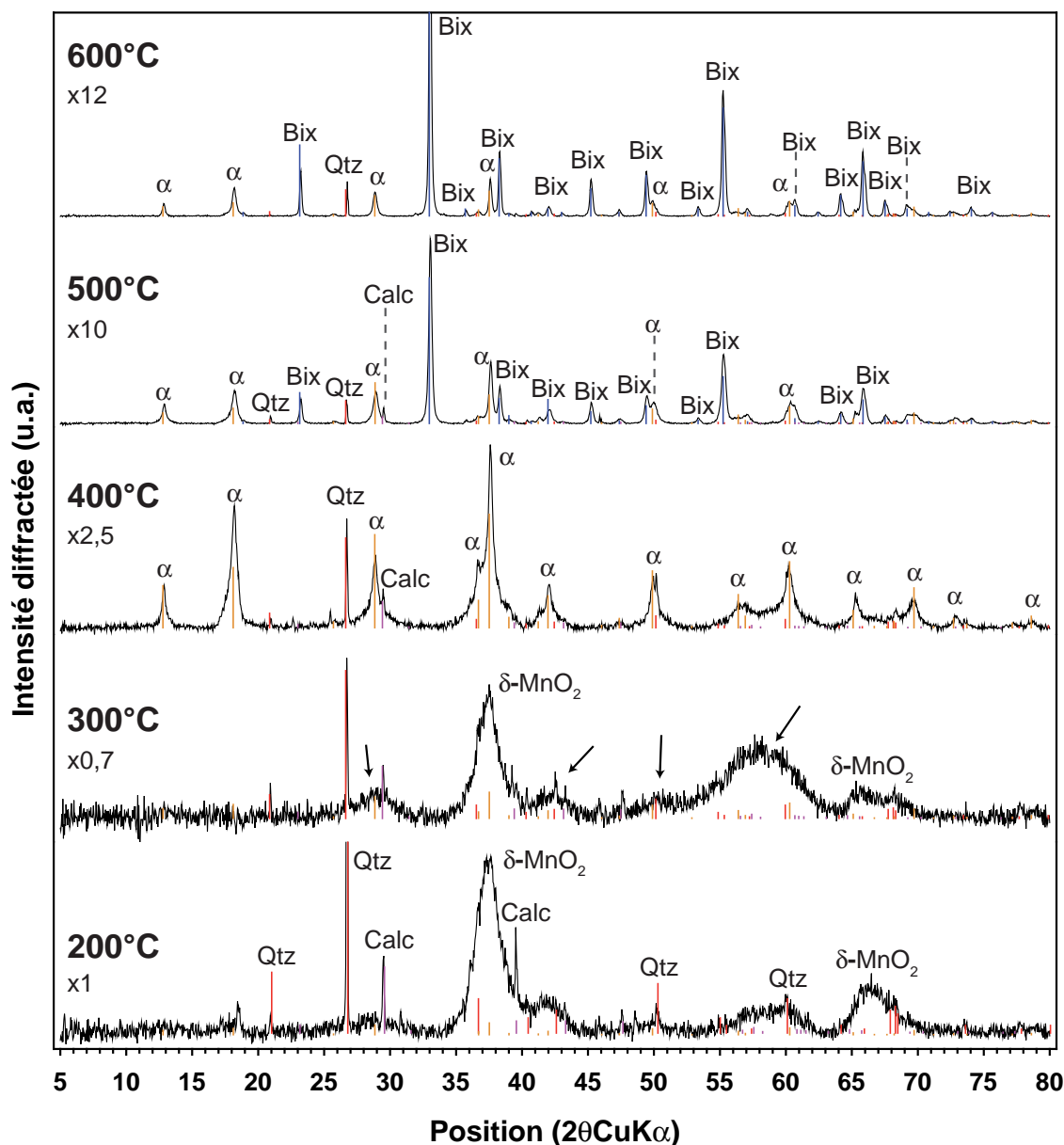


Fig. 5.1 – Diffractogrammes des échantillons portés à 200, 300, 400, 500 et 600 ° C. Le trait noir représente le diffractogramme expérimental et les barres verticales les positions des pics de diffraction théoriques du quartz (rouge), de la calcite (rose), de α -MnO₂ (orange) et de la bixbyite (bleu). Dans le diffractogramme de MndBi3-300, les flèches pointent l'apparition de modulations nouvelles par rapport à MndBi3-200. La valeur en dessous du nom de l'échantillon indique l'échelle relative entre les différents diffractogrammes afin de mettre en valeur les variations d'intensité diffractée. Par exemple, x10 signifie que le maximum d'intensité diffractée était dix fois supérieure à celui de MndBi3-200. Les principaux pics des minéraux sont indexés lorsqu'utile à la compréhension. Les abréviations utilisées sont Qtz (quartz), Calc (calcite), α (α -MnO₂) et Bix (bixbyite). Voir le texte pour plus de détails.

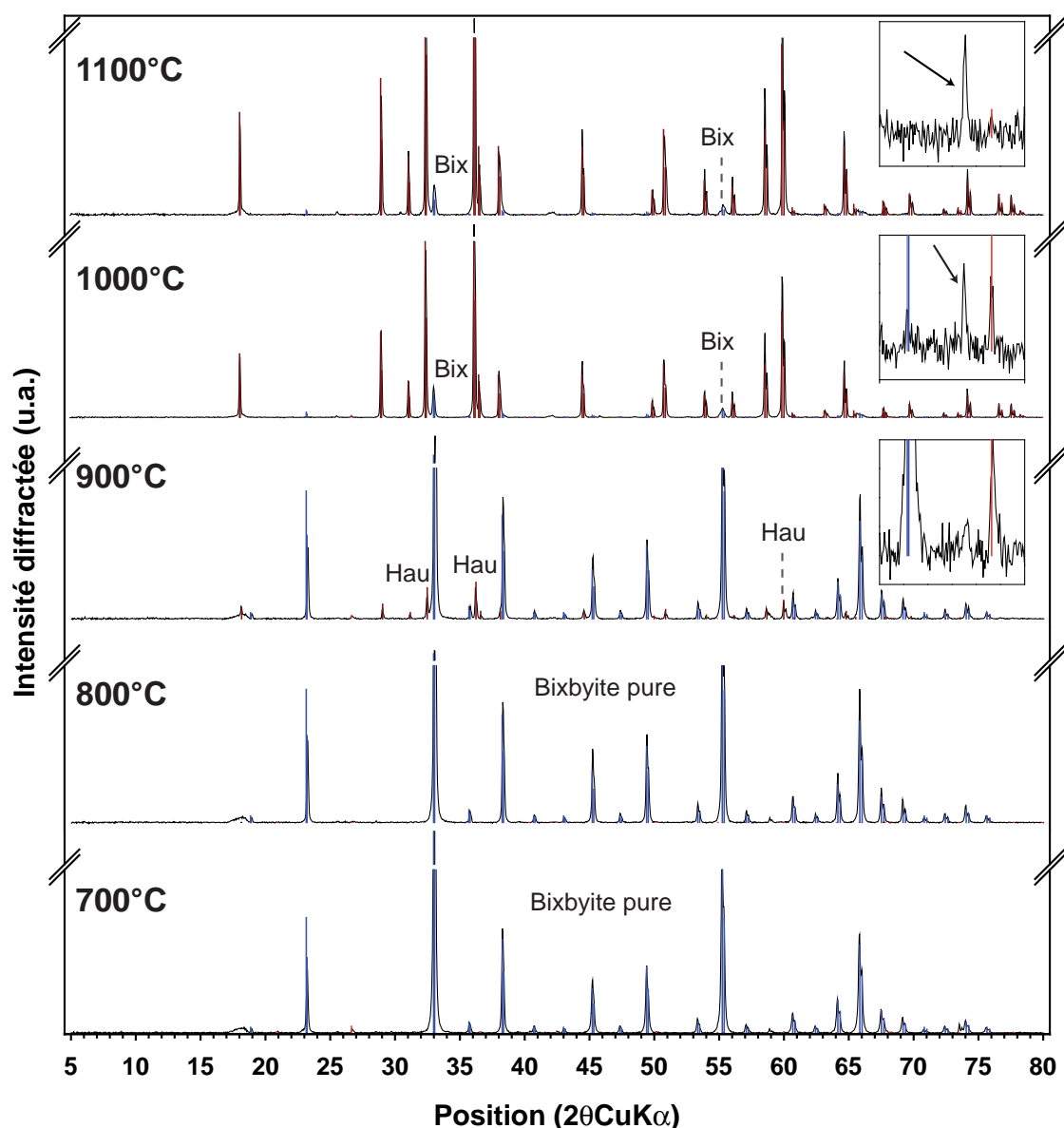


Fig. 5.2 – Diffractogrammes des échantillons portés à 700, 800, 900, 1000 et 1100 °C. Le trait noir représente le diffractogramme expérimental, et les barres verticales les positions des pics de diffraction théoriques du quartz (rouge), de la bixbyite (bleu) et de la hausmannite (marron). Les principaux pics des minéraux sont marqués lorsqu’utiles à la compréhension. Les abréviations utilisées sont Bix (bixbyite) et Hau (hausmannite). Les encadrés en haut à droite des diffractogrammes de MndBi-900, MndBi-1000 et MndBi-1100 représentent un agrandissement de la zone 22-28 °2θCuKα, afin de mettre en valeur l’apparition d’un pic de diffraction entre MndBi-900 et MndBi-1000, ainsi que l’augmentation de son intensité entre MndBi-1000 et MndBi-1100. L’échelle y reste la même sur les trois agrandissements. Le pic mal résolu et présent entre 17 et 19 °2θCuKα est dû au portoir. L’axe des intensités est amputé de 63%, 55%, 71%, 23% et 43% de l’intensité totale entre les deux brisures pour MndBi3-700, MndBi3-800, MndBi3-900, MndBi3-1000 et MndBi3-1100, respectivement. Voir le texte pour plus de détails.

la transformation en structure tunnel. Le pic observé est donc probablement lié à la vaporisation de l'eau interfoliaire, avec potentiellement une contribution liée à la transformation de δ -MnO₂ en α -MnO₂.

- **~500 ° C.** Entre les diffractogrammes de MndBi3-400 et MndBi3-500, on note l'apparition d'une contribution de la bixbyite. Le pic à ~500 ° C est donc lié à la transformation de α -MnO₂ en bixbyite. La perte de poids observée entre ~200 ° C et ~500 ° C est cohérente avec l'évolution de la composition chimique, qui passe de MnO_{~2} à Mn₂O₃ (soit MnO_{1,5}).
- **~800 ° C.** Ce pic endothermique coïncide avec l'apparition de la hausmannite, comme le montre par comparaison des diffractogrammes de MndBi3-800 et MndBi3-900. Ce pic peut donc être attribué à la transformation de la bixbyite en hausmannite. L'interprétation des données gravimétriques est moins directe. En effet, dans la plage 500-1000 ° C (MndBi3) ou 500-800 ° C, les échantillons subissent une perte nette de poids, cohérente avec cette transformation, mais précédée d'un comportement variable, qui va de perte de poids continue (MndBi4) à gain de poids conséquent (MndBi6), en passant par la stabilité (MndBi10). La prise de poids avait déjà été observée par Giovanoli (1994), qui n'avait pas fourni d'explication. Il est possible que la transformation de la bixbyite en hausmannite passe par un intermédiaire contenant un ratio ^{Mn}/O inférieur à la bixbyite, mais que cette phase intermédiaire ne soit pas stable et se transforme en hausmannite. Elle pourrait alors contribuer à l'augmentation de poids lorsque le système est en déséquilibre permanent, c'est-à-dire au moment de l'analyse thermogravimétrique, où le système est chauffé à la vitesse de 10 ° C/min. En revanche, dans le cas où l'on laisse le système s'équilibrer 1h30 comme dans le cas présent, alors la transformation en hausmannite aurait le temps de s'équilibrer.

Notons de plus que du fait de leurs structures compactes, il est peu probable que le sodium initialement présent dans la structure de δ -MnO₂ puisse s'insérer dans la structure de la bixbyite et de la hausmannite. On peut donc penser que le sodium pourrait rentrer dans la composition d'une deuxième phase, en parallèle de la formation de la bixbyite et de la hausmannite. Les diffractogrammes des échantillons chauffés ne montrant pas une autre contribution, il est possible que le sodium forme une structure amorphe qui pourrait contribuer à la prise de poids.

- **~980 ° C.** Ce pic concorde avec l'apparition d'un signal, faible mais reproductible, qui se manifeste à ~25 ° 2 θ CuK α . Nous n'avons pas réussi à identifier ce pic, mais l'augmentation de son intensité diffractée entre les diffractogrammes de MndBi3-1000 et MndBi3-1100 indique que ce composé se forme probablement à partir de la hausmannite, et donne une explication à la présence d'un pic endothermique dans cette plage de température. Si l'on considère la perte de poids dans cette plage de température, on peut penser que le ratio ^{Mn}/O continue à augmenter, et donc que le manganèse présent dans l'échantillon continue à être réduit.

On pourrait également penser que cette phase est liée à la transformation du quartz en un polymorphe haute-température, mais nous n'avons pas pu identifier de minéral siliceux présentant une raie de Bragg à cette position angulaire.

Les analyses thermogravimétriques montrent un pic endothermique à $\sim 980^\circ\text{C}$ pour MndBi_3 , MndBi_4 et MndBi_{10} . Ce pic n'est accompagné d'aucune rupture de pente spécifique dans les graphiques d'évolution de la masse des échantillons, ni d'aucune formation de phase minérale apparente dans les diffractogrammes. Il est possible que la transformation de la bixbyite en hausmannite se fasse par un phénomène de fusion-recristallisation. Auquel cas, ce pic pourrait être lié à un phénomène de fusion.

5.3 Conclusions

Nous avons donc pu mettre en évidence que lors de la montée en température, $\delta\text{-MnO}_2$ évolue fortement. Dans un premier temps, l'eau non structurale, adsorbée aux cristaux, est vaporisée. Puis, l'eau interfoliaire est également vaporisée, ces deux processus se recouvrant probablement en partie (voir la discussion dans le § 3.5, page 78). Cette perte d'eau interfoliaire induit probablement le rapprochement des feuillets, ce qui pourrait favoriser la formation observée d'une structure tunnel $[2 \times 2]$ observée.

La structure tunnel évolue ensuite en structure compacte, d'abord sous la forme de bixbyite, puis sous la forme de hausmannite. Finalement, la hausmannite semble se déstabiliser à haute température, pour donner un autre minéral, non identifié ici. A 1100°C , l'ensemble des phases présente une très bonne cristallinité.

Le processus de transformation de la structure tunnel en structure compacte s'accompagne d'une réduction progressive du manganèse, bien que le chauffage n'ait pas eu lieu en atmosphère inerte.

Étude de vernadites biogéniques

Sommaire

6.1	Avant-propos, présentation des principaux résultats	112
6.2	Article : Nanocrystalline phyllomanganates produced by freshwater fungi	114
6.2.1	Introduction	114
6.2.2	Materials and methods	114
6.2.3	Results	115
6.2.4	Discussion	125

6.1 Avant-propos, présentation des principaux résultats

Les recherches menées à l'interface entre biologie et minéralogie ont permis de montrer que la vernadite est produite par une grande variété de micro-organismes (voir par exemple les revues bibliographiques contuities par Tebo *et al.*, 2004, 2005), mais également par des organismes supérieurs (Lanson *et al.*, 2008). Ce mode de production pourrait être dominant sur la précipitation abiotique, qui est généralement significativement plus lente (Tebo *et al.*, 2004).

La vernadite peut être produite par l'intermédiaire du vivant dans de nombreux environnements à la surface de la Terre, et certains produits ont déjà été caractérisés structuralement. On pourra notamment citer la vernadite produite par *Bacillus Sp.*, qui vit dans les océans (Webb *et al.*, 2005b), par *Pseudomonas putida* (dans les sols) (Villalobos *et al.*, 2006) ou par *Leptothrix discophora* (dans les lacs d'eau douce) (Saratovsky *et al.*, 2006).

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de la caractérisation structurale de trois échantillons de vernadite biogénique. Ces résultats seront valorisés par l'écriture d'un article scientifique, intitulé « Nanocrystalline phylломanganates produced by freshwater fungi », présenté sous sa forme préliminaire après cette introduction qui résume également, en français, les principaux résultats obtenus.

Nous avons étudié le produit de l'oxydation de Mn^{2+} par trois souches de champignons de l'ordre hypocreales (échantillon KR21-2-1) et pleosporales (échantillons IRB20-1-1 et IRB20-2-1), qui se développent dans les eaux douces de la rivière Kikukawa (Japon) (par ex. Tani *et al.*, 2003; Miyata *et al.*, 2004). Ces souches sont capable de produire des oxydes de manganèse par oxydation de Mn^{2+} en solution, en formant, dans le milieu naturel, des dépôts de faible épaisseur qui « enrobent » les galets des torrents.

Des études ont montré que l'oxyde produit est très réactif envers les métaux divalents, comme par exemple le nickel, le cuivre ou le zinc (Tani *et al.*, 2005), et qu'il peut, dans certaines situations, oxyder l'arsenic(III) en arsenic(V), forme plus facilement extraite de l'eau avec les équipements de dépollution actuels (Tani *et al.*, 2004).

Cependant, jusqu'à présent, aucune étude structurale complète n'a été effectuée sur les oxydes, et les mécanismes structuraux à l'origine de ces propriétés réactives n'étaient pas connus.

Nous avons combiné la spectroscopie XANES et EXAFS, ainsi que la modélisation des diffractogrammes de rayons X expérimentaux et des mesures chimiques pour déterminer la structure de ces oxydes.

Nous avons pu montrer que les trois souches produisent des oxydes aux caractéristiques structurales proches, qui ne diffèrent que par de faibles variations du taux de lacunes fo-

liaires et des quantité d'espèces interfoliaires. La modélisation de la diffraction des rayons X indique que les vernadites ont une taille nanométrique ($\sim 9\text{-}11\text{nm}$ dans le plan **a-b** et $\sim 1,5\text{-}2,5\text{nm}$ perpendiculairement au plan) et que les feuillets, qui ont une symétrie hexagonale, comportent des quantités significatives de lacunes (22-30%) à l'aplomb desquelles est adsorbé du Mn^{3+} . Cependant l'analyse des spectres EXAFS suggère qu'une partie du manganèse pourrait être absorbé en bordure de feuillet.

L'analyse des spectres XANES montre la présence de Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} . Nous interprétons la présence de Mn^{2+} comme du manganèse initialement présent dans le milieu de culture et non oxydé lors de la croissance des souches. Ce Mn^{2+} pourrait être adsorbé sur les parois cellulaires.

La présence de Mn^{3+} contraste avec les études précédemment conduites sur des vernadites produites par les mêmes souches, qui indiquaient la seule présence de Mn^{2+} et Mn^{4+} (par ex. Miyata *et al.*, 2004). Or, ces études se basaient sur la simulation de spectres XANES par combinaison linéaire de spectres de référence, et nous montrons ici que dans le cas d'un système $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$, la décomposition des spectres est entachée de fortes incertitudes sur les proportions relatives de Mn^{2+} et Mn^{3+} .

Notons finalement que le désaccord pourrait également être lié au choix du standard utilisé. En effet, ces auteurs, se basant sur Villalobos *et al.* (2006), ont utilisé $\delta\text{-MnO}_2$ comme standard de Mn^{4+} . Or, différentes études de $\delta\text{-MnO}_2$ conduites dans ce manuscrit indiquent toutes la présence de Mn^{3+} , à la fois adsorbé dans l'espace interfoliaire et présent dans le feuillet.

6.2 Article : Nanocrystalline phyllomanganates produced by freshwater fungi

6.2.1 Introduction

Manganese (Mn) oxides are ubiquitous in the environment and can result from the oxidation of Mn^{2+} by a wide range of living organisms, including bacteria, fungi and higher living forms (par ex. Lanson *et al.*, 2008; Tebo *et al.*, 2004). This formation pathway may be kinetically favored compared to abiotic precipitation (Tebo *et al.*, 2004).

The oxidation product is often reported to be the phyllomanganate vernadite, i.e. a layered manganese oxide with sheets built-up of edge-sharing $(\text{MnO}_6)^{8-}$ octahedra. It exhibits a poor crystallinity, expressed both at the macroscopic and crystal scale. Indeed, the crystals are typically nanosized, and the layers, which contain vacant layer sites and/or mixed manganese oxidation degrees, are turbostratically stacked, i.e. with random translations and/or rotation between successive layers (Bargar *et al.*, 2005; Giovanoli, 1980; Jurgensen *et al.*, 2004; Villalobos *et al.*, 2006; Webb *et al.*, 2005b; Peacock et Sherman, 2007a).

As a result of both the abundance of structure defects and of their small crystal sizes, these minerals have a high reactivity in the Environment, and are thought to control the distribution of various pollutants such as trace metal elements.

Despite several publications describing the production of manganese oxide by fungal strains and their high metal sorption capacities (Miyata *et al.*, 2007a, 2004, 2007b; Tani *et al.*, 2003, 2004), no complete structure determination has yet been performed. However, determining the structure of these highly reactive minerals is a key to the understanding, and to the prediction, of the geochemical cycling of elements, such as trace metals.

In this study, we did combine chemical characterization, spectroscopic (XANES and EXAFS) techniques and a specific trial-and-error modeling of powder X-ray diffraction to unravel for the first time a complete structure model for the disordered phyllomanganates resulting from the oxidation of Mn^{2+} by fungal strains responsible for the formation of manganese oxides coatings on freshwater stream pebbles. Interpretation of these results will help to understand the observed high reactivity of these minerals and could help to model the geochemical cycling of trace elements.

6.2.2 Materials and methods

Preparation of biogenic manganese oxides

Genetic identification and culture of the three fungal strains, as well as manganese oxide preparation has been reported in previous studies (Miyata *et al.*, 2007a, 2004, 2007b; Tani *et al.*, 2003, 2004). Briefly, IRB20-1 and IRB20-2, belonging to the pleosporales order, and KR21-2 (hypocreales order), were collected on manganese coatings from stream pebbles

(Kikukawa River System, Shizuoka, Japan). The different strains were then isolated and grown on at 25 ° C for 72 hours on a HEPES-buffered HAY medium with MnSO_4 as a Mn source. Samples were finally collected by centrifugation.

Chemical analysis

Total Mn, Na, Mg and K contents were measured with a Perkin-Elmer Optima 3000 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission spectrometer) on aliquots of solutions prepared from ~5 mg powder digested in ~15 mL NH_3OHCl (0.7 mol/L, pH 1.9) for 1 minute. IRB20-1-1 was not be analysed, due to insufficient amounts of sample. Mean manganese oxidation degree was measured by potentiometric titration, using Mohr salt and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Lingane et Karplus, 1946; Vetter et Jaeger, 1966).

X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected with a D5000 diffractometer (Baltic Scientific Instruments) over the 5-80 ° 2θ angular zone ($\text{CuK}\alpha$ radiation, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$) with 0.04 ° interval and 40sec counting time/step.

XANES and EXAFS spectroscopy

Mn-K edge XANES and EXAFS spectra were recorded on beamline 10.3.2 at the ALS (Berkeley). XANES spectra were energy-calibrated using a Mn foil. EXAFS spectra were normalized with a home-made software and simulations were performed using WinXas (Ressler, 1998), using single-scattering approximation. The amplitude reduction factor (S_0^2) was calibrated with $\lambda\text{-MnO}_2$, following (Villalobos *et al.*, 2006).

6.2.3 Results

Chemical data

ICP-AES results show that Mn is the prominent cation in the products, only small quantities of potassium or magnesium being present. For KR21-2-1, the Na/Mn , K/Mn , Ca/Mn and Mg/Mn ratios are respectively equal to 0.64 (± 0.10)%, 4.11 (± 0.12)%, 2.91 (± 0.10)% and 4.03 (± 0.10)%. They are respectively equal to 0.22 (± 0.12)%, 5.18 (± 0.16)%, 2.33 (± 0.13)% and 2.57 (± 0.13)% for IRB20-2-1.

The mean manganese oxidation state are equal to 3.38 (KR21-2-1), 3.37 (IRB20-1-1) and 3.35 (IRB20-2-1). The limited amount of oxide did not allow performing more than one analysis per sample, thus uncertainties have not been evaluated.

The determination of the mean manganese oxidation degree may not be accurate, since significant interferences between organic matter and reactants occurred during the different titration steps. Therefore, the experimental values are probably only semi-quantitative. One can nevertheless note that low oxidation degree had previously been measured

on sample produced by *Leptotrix discophora* (3.6 – Adams et Ghiorse, 1988). Based on these mean oxidation degrees, which are significantly lower than 4, Mn is expected to be present not only as Mn^{4+} , but also as $\text{Mn}^{2+/3+}$.

X-ray diffraction

Qualitative description XRD patterns (Fig. 6.1), are characteristic of turbostratic birnessite. Therefore the diffraction maximum at $\sim 7.5\text{\AA}$ was assumed to be the 001 basal reflection, whereas the broad maximum between 18 and $24^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$ is due to the 002 reflection and to a dead cell contribution. Similarly, the maxima at 2.44\AA , 1.41\AA and 1.22\AA were assumed to be respectively the 11,20, 31,02 and 22,40 diffraction bands, assuming a C-centered unit-cell (Lanson *et al.*, 2008; Villalobos *et al.*, 2006; Webb *et al.*, 2005b).

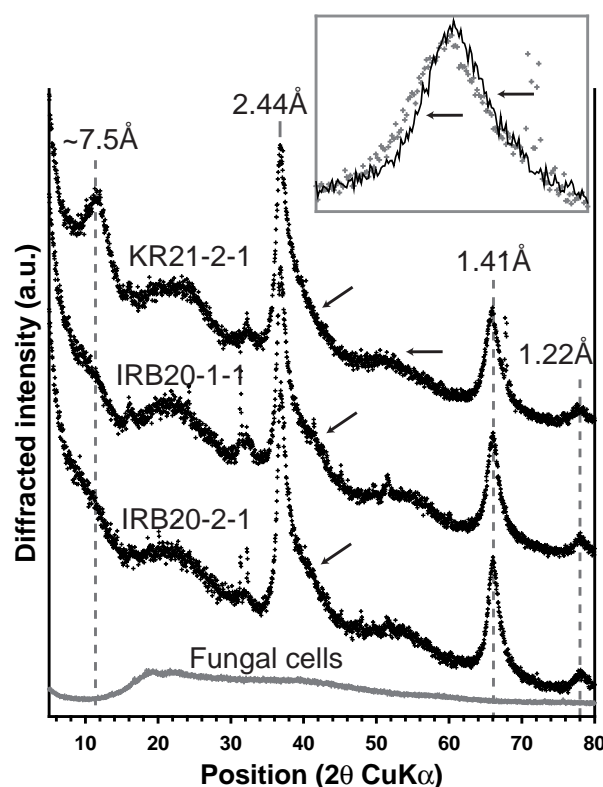


Fig. 6.1 – X-ray diffraction pattern of the studied samples and scaled diffraction pattern of the fungal cells, which show very limited modulations in the 20 - $80^\circ 2\theta$ angular region. Arrows empathize the differences in the modulation of the samples 11,20 diffraction band. Inset : 31,02 diffraction band of KR21-2-1 (grey crosses) and of IRB20-1-1 (black solid line).

Based on previous X-ray diffraction studies (Lanson *et al.*, 2008; Villalobos *et al.*, 2006), the low- (5 - $30^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$) and high-angle (30 - $80^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$) regions were considered separately as they contain respectively basal reflections and hk diffraction bands.

Fungal cells induce significant modulations in the low-angle region but not in the high-angle one over which the subtraction of a linear background most likely remove also the fungal cell contribution. In the low-angle region, there will be a clear necessity to take this contribution into account.

The ratio of the d-positions of the 11,20 and 31,02 diffraction bands is very close to $\sqrt{3}$, thus indicating a hexagonal layer symmetry. This assumption is supported by the symmetry of the 31,02 diffraction band, since the alternative layer symmetry, namely orthogonal ($\mathbf{a} > \sqrt{3} \times \mathbf{b}$), would induce an asymmetrical shape, due to the separation of the 31 and 02 bands (Drits *et al.*, 2007; Lanson *et al.*, 2008).

All experimental diffractograms show a modulation of the 11,20 band resembling that calculated assuming ~17% vacant capped by interlayer manganese in a TC configuration (Manceau *et al.*, 2002), especially visible on the "hump" at $\sim 52^\circ 2\theta$, a feature which would not be visible if the interlayer did contain less $^{\text{TC}}\text{Mn}$, or if the manganese was sorbed above tridentate cavities ($^{\text{TE}}\text{Mn}$ - Manceau *et al.*, 2002). Thus, for all the samples, layers are expected to contain vacancies capped by a significant amount (>10%) of interlayer species.

IRB20-1-1 and IRB20-2-1 show a strong shoulder in the high-angle side of the 11,20 band whereas the same angular range is less modulated in KR21-2-1. This feature, associated with the relative amplitudes of the "hump" at $\sim 52^\circ 2\theta$ (arrows on Fig. 6.1), is indicative of the higher content of interlayer species in IRB20-1-1 and IRB20-2-1 compared to KR21-2-1.

The angular position of the 31,02 diffraction band is almost the same for IRB20-1-1 and IRB20-2-1, but that of KR21-2-1 appears shifted towards lower angles (Fig. 6.1, inset). The lattice parameters of KR21-2-1 are thus expected to be larger than those of IRB20-1-1 and IRB20-2-1.

In the low-angle region, KR21-2-1 exhibits a well defined 001 reflection, whereas basal reflections appear only as faint modulations for IRB20-1-1 and IRB20-2-1. Thus, a higher mean number of stacked layers is expected for KR21-2-1, but in each sample, the absence of 002 reflection associated with the low resolution of the 001 reflection is indicative of a low number of layers stacked coherently.

Note that the different small and sharp peaks punctually present are due to impurities and to the sample holder.

XRD patterns simulation Calculations were first performed on the high-angle region to determine the layer structure and interlayer composition. Lattice parameters were obtained from the simulation of the 31,02 diffraction band which is little sensitive to the structure of the crystals. Composition of both the layer and the interlayer, as well as the mean size of coherent scattering domain (CSD) in the $\mathbf{a-b}$ plane were obtained from the simulation of the 11,20 diffraction band.

Since for all samples, the fungal strains, culture medium and experimental conditions were the same, the structure of all studied manganese oxides were initially assumed to show similarities. Thus, all atomic coordinates were initially hypothesized to be the same in all the samples, and only site occupancies were refined for each given sample. Once obtained

a structure model satisfactory for all samples, atomic positions were refined independantly for each model, but the fit quality could not be significantly increased. Thus, structure models only differ by the nature of interlayer species and site occupancies.

Best fits to the data are plotted in Fig. 6.2(a), and related structural parameters are listed in Fig. 6.2(c) and Table 6.1.

Calculations were then performed with the same model on the low-angle region by solely adjusting the mean number of stacked layers (CSD size along \mathbf{c}^*). Due to a significant contribution from the fungal cells in the low angle-region, it appeared necessary to subtract the diffractogram of the dead cells from that of the samples before performing simulations. The resulting data together with the best simulation are plotted in Fig. 6.2(b). Simulation confirmed the qualitatively-determined low extension of the crystals along \mathbf{c}^* , IRB20-1-1 and IRB20-2-1 being built up of about 2 coherently stacked layers in average. KR21-2-1 appeared slightly better crystallized, with a mean number of 3 layers stacked coherently (Fig. 6.2(c)).

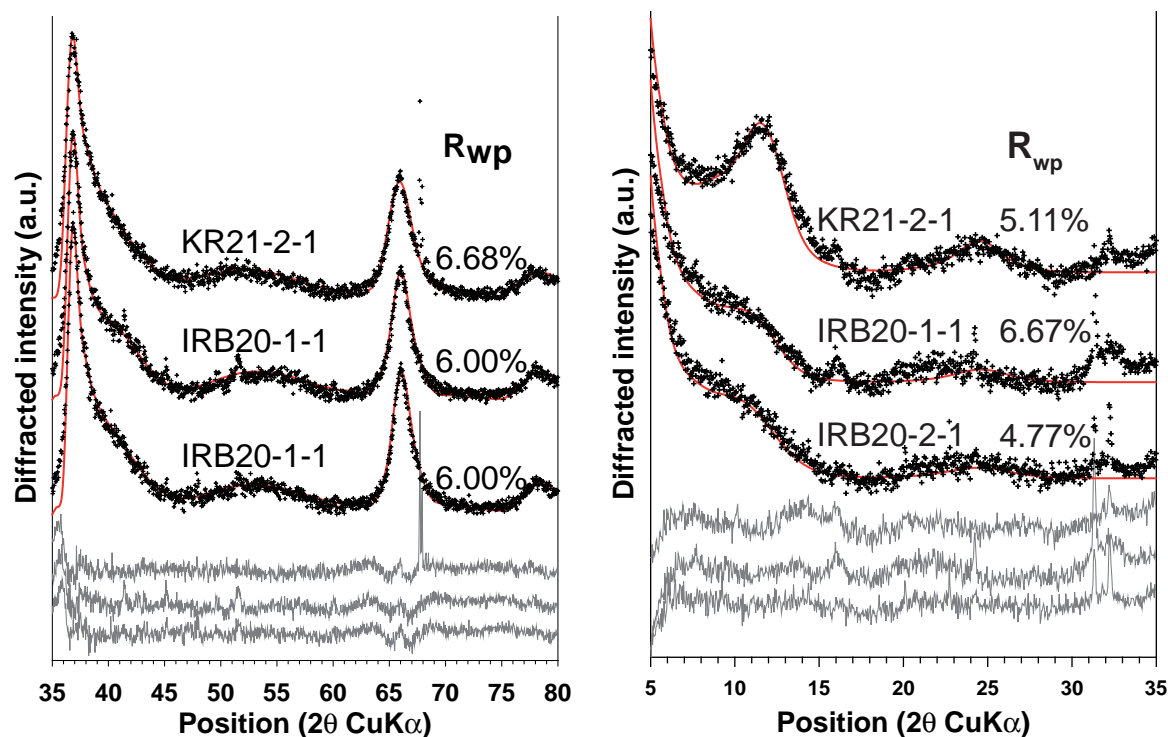
Vernadite crystals produced by the three different fungal strains are thus nanosized, with a lateral extension in the $\mathbf{a-b}$ plane of $\sim 10\text{nm}$ and a mean number of $\sim 2\text{-}3$ coherently stacked layers ($\sim 1.5\text{-}2\text{nm}$ along \mathbf{c}^*). The layers contain significant amounts of vacant sites (22-30%), which create a strong charge deficit, mainly compensated for by manganese sorbed above or below these empty octahedrons, in a TC configuration (Manceau *et al.*, 2002). The remainder of layer charge is punctually compensated for by small amounts of TCMg and by K^+ sorbed as outer-sphere complexes in the middle of the interlayer plane. Water molecules are also present in the middle of the interlayer, and ensure both charge compensation of K^+ and bonding between two adjacent layers. Their crystallographic position allows for the formation of strong H-bond with layer oxygen, with typical bond distances of $\sim 2.7\text{\AA}$.

Note that the crystallographical positions determined for interlayer manganese and water are in good agreement with previous studies performed on birnessites and vernadites containing various amounts of structural defects (Gaillot *et al.*, 2004, 2005, 2007, 2003; Lanson *et al.*, 2002a, 2000, 2008; Villalobos *et al.*, 2006).

XANES

The XANES regions of the spectra were simulated as a linear combination of Mn^{2+} , Mn^{3+} and Mn^{4+} reference spectra. The optimum reference spectra, chosen in a set of reference spectra, are chalcophanite (Mn^{4+}), feitknechite (Mn^{3+}) and Mn^{2+} -sorbed fungi (IRB20-1-1). Experimental spectra together with best simulations overlaid are plotted in Fig. 6.3.

KR21-2-1 was best simulated with 15% Mn^{2+} , 10% Mn^{3+} and 73% Mn^{4+} , IRB20-1-1 with 18% Mn^{2+} , 12% Mn^{3+} and 69% Mn^{4+} and IRB20-2-1 was best fitted with 18% Mn^{2+} ,



(a) High-angle X-ray diffraction pattern of the samples (black crosses) with best simulation overlaid (red solid line) and residual fit (grey solid lines). (b) Low-angle X-ray diffraction pattern of the samples (black crosses) with best simulation overlaid (red solid line) and residual fit (grey solid lines).

Sample	a (Å)	b (Å)	d(001) (Å)	Average crystallite size ¹		R_{wp} (%) ²	GoF ²
				in the a-b plane (Å)	along c*		
KR21-2-1	4.929	2.846	7.2	88	3.0	4.78- 6.68	4.00- 4.35
IRB20-1-1	4.916	2.838	7.2	98	2.4	5.95- 6.00	6.54- 3.63
IRB20-2-1	4.914	2.837	7.2	108	2.1	4.16- 4.10	2.24- 2.71

¹ Coherent scattering domain in the **a-b** plane is expressed as the mean diameter of the disk-like coherent scattering domains and the CSD along the **c*** axis is expressed as the mean number of stacked layers.

²The two values are calculated respectively in the low- and high-angle regions.

(c) Crystal data of the studied samples.

Fig. 6.2 – Simulation of experimental XRD patterns and crystal data.

Atom	x ¹	y ¹	z ¹	Occ. KR21-2-1 ²	Occ. IRB20-1-1 ²	Occ. IRB20-2-1 ²
Mn _{layer} (Mn1)	0.000	0.000	0.000	0.780	0.700	0.740
O _{Mn1} (O1)	0.333	0.000	1.000	2.000	2.000	2.000
TcMn (Mn2)	0.000	0.000	2.150	0.250	0.365	0.325
O _{Mn2} (O2)	-0.333	0.000	3.400	0.750	1.095	0.975
TEMn (Mn3)	0.000	0.000	2.150	—	0.020	—
O _{Mn3} (O3)	0.000	0.000	2.150	—	0.060	—
TcMg (Mg ²⁺)	0.000	0.000	2.300	0.040	—	—
O _{Mg²⁺} (O4)	-0.333	0.000	3.600	0.120	—	—
K ⁺ ³	-0.203	0.000	3.600	0.030	0.060	0.060
H ₂ O _{interlayer} (O5) ⁴	0.200	0.000	3.600	0.3600	0.240	0.240

¹ Symmetry operations are (-x, 0, z), (x+1/2, 1/2, z) and (-x + 1/2, 1/2, -z). ²Occupancies are given as the sum of the occupancies of all equivalent sites. ³ Additional symmetry operations are (-x/2-1/2, 3x/2+1/2, z) and (-x/2-1/2, -3x/2-1/2, z). ⁴ Additional symmetry operations are (-x/2, 3x/2, z) and (-x/2, -3x/2, z). Unrefined Debye-Waller thermal factors (B) are equal to 0.5 for Mn1, 1.0 for O1, 2.0 for O6 and K⁺ and 1.5 for other interlayer species.

Tab. 6.1 – Structural parameters derived from the simulation of X-ray diffraction data.

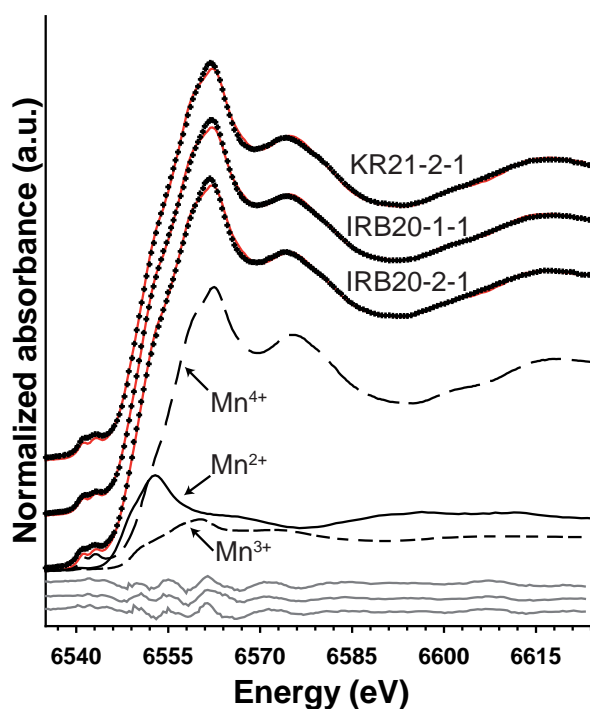


Fig. 6.3 – XANES spectra of the samples (black crosses) with best fit overlaid (red solid line) and residual fit (grey solid line) plotted together with IRB20-2-1 scaled components.

12% Mn^{3+} and 69% Mn^{4+} .

EXAFS

Qualitative comparison in k-space Experimental spectra are compared with HBi, a birnessite with a layer having hexagonal symmetry and containing ~17% of vacant layer sites capped by interlayer manganese (Silvester *et al.*, 1997) in Fig. 6.4.

At first glance, all samples spectra look similar, both in amplitude and frequency, and are thus expected to have similar structure.

Experimental and reference spectra show strong similarities. In particular they do not present a split of the oscillation at $\sim 8.2\text{\AA}^{-1}$, which would be diagnostic of triclinic layer symmetry (Gaillot *et al.*, 2003; Manceau *et al.*, 2004, 2005; Marcus *et al.*, 2004). The absence of split at $\sim 8.2\text{\AA}^{-1}$, associated with the similarity of this oscillation with that of HBi, suggest that all samples have hexagonal layer symmetry.

Compared with HBi all the samples spectra have reduced amplitude possibly as the result of structural disorder, small particle size or both.

They also show an asymmetric shape of the oscillation at $\sim 6.5\text{\AA}^{-1}$, with a shoulder at low k, which is diagnostic of the presence of $^{\text{TC}}\text{Mn}$ (Manceau *et al.*, 1997; Silvester *et al.*, 1997; Villalobos *et al.*, 2006). The position of this oscillation is almost similar in HBi and in the samples, except IRB20-1-1, which exhibits a stronger asymmetry. Thus, the samples are expected to contain significant amounts of interlayer species, and IRB20-1-1 may contain more of these species than the two other samples.

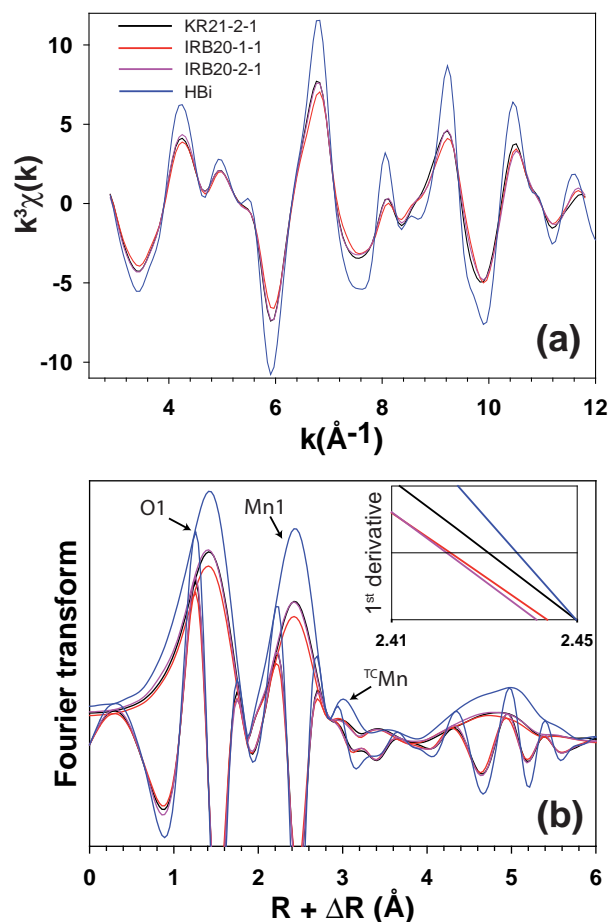


Fig. 6.4 – EXAFS spectra of KR21-2-1 (black solid line), IRB20-1-1 (red solid line), IRB20-2-1 (pink solid line) plotted together with a reference sample (HBi, blue solid line) in k -space (fig. a) and in R -space (fig. b, uncorrected for phase shift). Fig. b inset : first derivative of the Mn-Mn peak at $\sim 2.4\text{\AA}$ that empathize the shift in peak maxima of the different spectra.

Qualitative comparison in R -space Apart from a general amplitude reduction as compared to HBi, consistent with the amplitude reduction in k -space, the samples show a "shoulder" at $\sim 3\text{\AA}$, which is diagnostic of the presence of strong scatterers sorbed above/below vacancies (Fig. 6.4).

However, this peak is weaker in the samples than in HBi, which could be due either to structural disorder or to sorption at the edge of the particles (DC site) rather than above/below a vacant layer site (TC site). Indeed, in DC sites species are surrounded by 3 $^{\text{E}}\text{Mn}$ in average, assuming a circular shape of the crystals, instead of 6 in the case of $^{\text{TC}}\text{Species}$.

First derivative of the Mn-Mn1 peak show that there are discrepancies in the position of the maximum between all the samples (Fig. 6.4). The variations in peak position of IRB20-1-1, IRB20-2 and KR21-2-1 relative to the position of HBi are respectively of -0.014\AA , -0.015\AA and -0.006\AA . These values are close to the difference in lattice parameter determined from XRD. Indeed, the b parameters of KR21-2-1, IRB20-1-1, IRB20-2-1 and HBi are respectively 2.846\AA , 2.838\AA , 2.837\AA and 2.848\AA (at pH4).

Even if this observation is solely semi-quantitative due to the combined effect of limited uncertainties in lattice parameters determination by XRD and sampling precision of the EXAFS spectra, it emphasizes the good agreement that can be obtained between XRD and EXAFS methods.

Single scattering simulations k-space single-scattering simulations performed in the 0.8-3.3Å region (Fig. 6.5) confirm the qualitatively deduced feature of the samples. The low coordination numbers obtained for Mn-01 and Mn-Mn1 paths confirm the strong structural disorder and plead for the presence of nanosized crystals, which most likely account for the low coordination number obtained for the Mn-Mn1 path (Table 6.2).

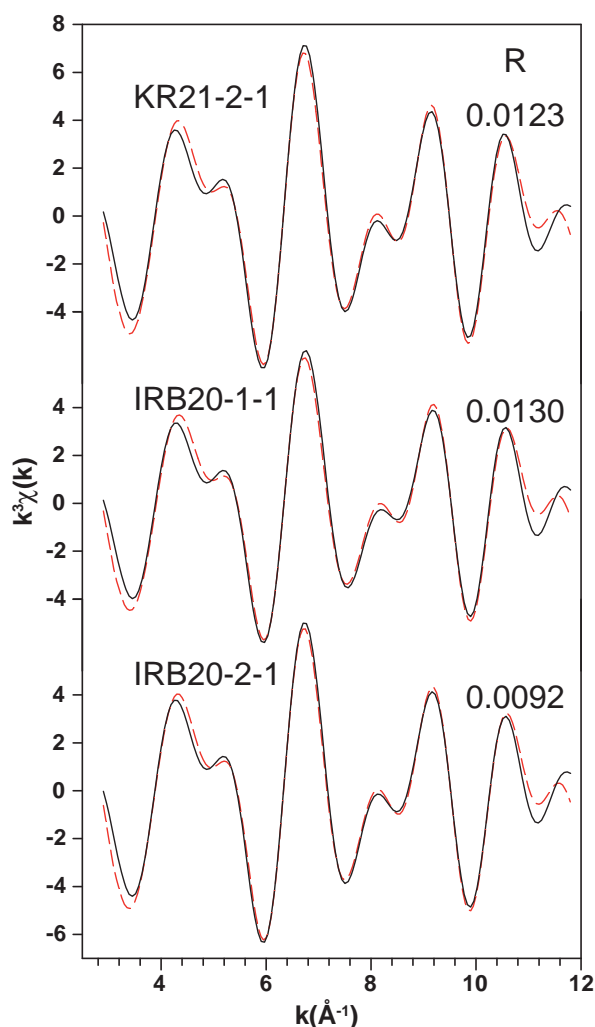


Fig. 6.5 – k-space Fourier transform of the 0.8-3.3Å region (black solid line) with best single-scattering simulations (red dotted line).

Sample	Shells												ΔE
	Mn-01						Mn-02						
	CN	R (Å)	σ^2 (Å ²)	CN	R (Å)	σ^2 (Å ²)	CN	R (Å)	σ^2 (Å ²)	CN	R (Å)	σ^2 (Å ²)	
KR21-2-1	3.5	1.90	0.003	3.5	3.60	0.003	3.4	2.89	0.007	2.0	3.48	0.007	4.8
IRB20-1-1	3.3	1.89	0.004	3.3	3.60	0.004	3.0	2.88	0.007	2.1	3.48	0.007	4.8
IRB20-2-1	3.7	1.89	0.004	3.7	3.60	0.004	3.5	2.88	0.007	2.2	3.47	0.007	4.8
<i>Note</i> : Coordination numbers of Mn-01 and Mn-02 pairs, Debye factors of the Mn-O1 and Mn-O2, as well as Mn-Mn1 and Mn-Mn2 pairs were correlated but left floated during the refinement procedure.S0 ² was fixed to 0.8. See text for more details.													

Tab. 6.2 – Structural parameters derived from the k-space EXAFS single scattering simulations.

6.2.4 Discussion

Nature of interlayer manganese

Previous studies have shown that Mn^{2+} is a common compound of biogenic vernadite (e.g. Miyata *et al.*, 2007a; Webb *et al.*, 2005b). The present study supports also the presence of divalent manganese in the samples, but does also indicate the presence of Mn^{3+} . This contrasting result raises the question of interlayer manganese oxidation state.

From the atomic positions derived from XRD diffraction simulations one can calculate the mean distances between interlayer manganese and its coordination sphere (layer and interlayer oxygen). The $\langle d(\text{Mn}_{\text{interlayer}}-\text{H}_2\text{O}_{\text{interlayer}}) \rangle$ is equal to $\sim 2.06\text{\AA}$ and bond-valence calculations, performed with the program VALENCE (Brown, 1996) and the bond-valence parameters of Brese et O' Keeffe (1991) show that each $\text{H}_2\text{O}_{\text{interlayer}}$ provides $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$ with 0.444-0.482 v.u. (valence unit), depending on whether the calculation is performed assuming that $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$ is divalent or trivalent. Thus, $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$ receives 1.332 v.u. (Mn^{3+}) to 1.446 v.u. (Mn^{2+}) from interlayer oxygen.

Then, if one assumes that there is no distortion of the empty cavity forming the vacancy, the mean $\text{Mn}_{\text{interlayer}}-\text{O}_{\text{layer}}$ distance is of $\sim 2.00\text{\AA}$. In this case, $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$ receives from 1.569 v.u. (Mn^{3+}) to 1.701 v.u. (Mn^{2+}) from O_{layer} . The sum of the valence received is thus of $1.332 + 1.569 = 2.901$ v.u., assuming that $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$ is Mn^{3+} , or $1.446 + 1.701 = 3.147$ v.u., assuming that the cation is divalent, thus strongly supporting the hypothesis that interlayer manganese is trivalent.

However, it has previously been demonstrated that Zn sorbed above vacant sites of birnessite can lead to a shift of $\sim 0.1\text{\AA}$ of the O_{layer} in the **a-b** plane away from interlayer species. Since this shift occurs with equal probability along a $\pm n \times 120^\circ$, where $n=0$ and 1, it is not detected by XRD which is only sensitive to the mean position.

One can then calculate if a reasonable shift of the O_{layer} could lead to bond-valences compatible with Mn^{2+} . Since Mn^{2+} would receive 1.446 v.u. from $\text{H}_2\text{O}_{\text{interlayer}}$, it should not receive more than $2-1.446/3$ v.u. from each O_{layer} . This valence is obtained for a bond length of $\sim 2.41\text{\AA}$, corresponding to a shift of the O_{layer} of $\sim 0.45\text{\AA}$, unrealistically high.

Therefore, Mn sorbed above vacancies of the phyllomanganate is likely mainly trivalent, and a significant part of Mn^{2+} detected by XANES is assumed to be non-structural. Since fungal strains were grown in a Mn^{2+} -containing culture medium, part of the divalent manganese detected by XANES simulations may be un-oxidized Mn^{2+} sorbed on fungal cell walls. This observation is not the first of its kind. Jurgensen *et al.* (2004) had already reported the presence of a mixed $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ XANES system while studying a biogenic vernadite produced by the oxidation of Mn^{2+} by the bacterium *Leptothrix*. They did attribute the Mn^{2+} component partly to a non-oxidized fraction sorbed on the walls of the bacterium sheath and partly to manganese sorbed on vernadite in a TC configuration, whereas the Mn^{3+} fraction was determined to be fully sorbed above or below vacancies of the vernadite sheet. From the study of other samples of vernadite produced by *Leptothrix*,

Saratovsky *et al.* (2006) also reported the presence of Mn^{3+} sorbed in a TC configuration, whereas Mn^{2+} was not detected.

The amounts of interlayer manganese determined by XRD simulations might also look questionable. Indeed, the ratio $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ looks higher (24-34%) than what is predicted from XANES results (12-15%). However, these contrasting results can be explained by the combination of two contributions. First, XRD, in these disordered systems, is mostly sensitive to the main electronic density in the interlayer, and we cannot rule out that a small fraction of $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$ detected by XRD is Mn^{2+} with atomic position slightly different. The second point is the lack of accuracy of XANES simulations when analyzing a complex $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ system. In this system, the uncertainties of exact quantities are quite high, as assessed by the fact that the experimental spectrum can be satisfyingly reproduced with Mn^{3+} amounts varying from 0% to ~25%, as illustrated in Fig. 6.6. This surprising result is due to the fact that an increase in the Mn^{3+} proportion can be, to a certain extent, compensated by a decrease of both the Mn^{2+} and Mn^{4+} fractions. Thus, it appears that the $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ proportions obtained by XANES linear least-square simulations in this ternary system is associated with significant uncertainties.

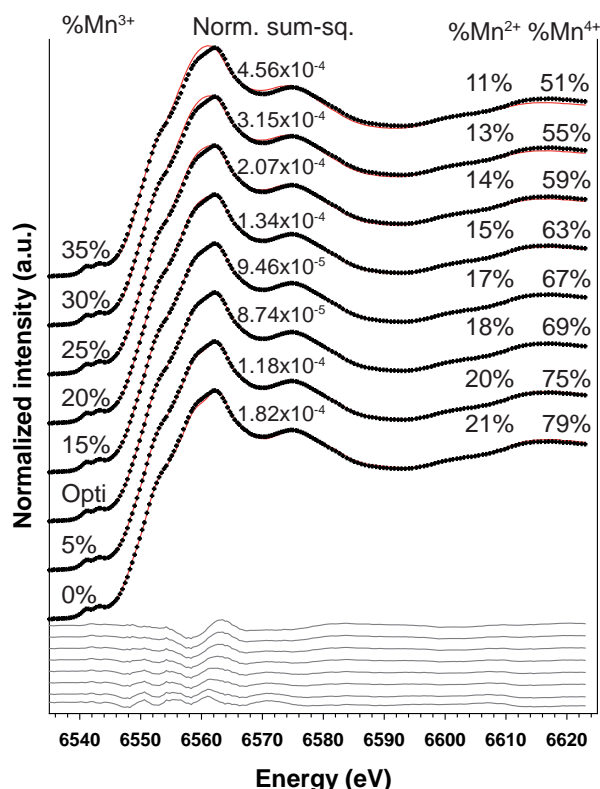


Fig. 6.6 – Illustration of the relatively low sensibility of XANES spectroscopy to the fraction of Mn^{3+} in a $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ system. Percentage of Mn^{3+} in the system increased from 0% (bottom) to 35% (top).

IRB20-1-1 contains small amounts of $^{\text{TE}}\text{Mn}$, that is manganese sorbed above tridentate cavities (Manceau *et al.*, 2002). This position might be favored by the high amount of

^{55}Mn . In case of a vacancy capped above and below by interlayer manganese, a ^{55}Mn might migrate to a TE position in order to minimize the electronic repulsion. This migration might be favored by the presence of layer Mn^{3+} next to the vacancy, but the strong uncertainties associated with the mean manganese oxidation degree determined by titration, as well as the contribution of non-structural Mn^{2+} to this value does not allow quantification of this possible effect.

Quantities of interlayer species

Due to its small particle size and low crystallinity, the products exhibit a high amount of reactive sites, both in the layer itself (vacant layer sites) and on the particle borders.

XRD suggest that the phyllomanganates contain significant amount of vacant layer sites, but is not able to distinguish between a DC and a TC site, which both appear as $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$ sorbed above/below a vacant layer site. Qualitative observation of the k-space exafs spectra show that the position of the maximum of the diagnostic oscillation at $\sim 6\text{\AA}^{-1}$ is almost the same than in HBi, which contain 17% of $\text{Mn}^{2+/3+}$ sorbed in a TC position. This amount is lower than what expected for the studied biogenic samples since XRD does detect a minimum of $\sim 25\%$ $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$. However, this discrepancy may be explained is one considers that part of the $\text{Mn}_{\text{interlayer}}$ detected by XRD is sorbed in a DC coordination, which would have less impact on the EXAFS spectra than TC sites, as discussed above.

Structure of the samples and comparison to previously published models of vernadite

This study does provide the first complete structural study of a phyllomanganate produced by fungal strain and show that they all belong to the vernadite family, and are close to the products observed as the product of bacterial or graminaceous activity, thus documenting the wide ability of the living to produce vernadite-like minerals.

The products of oxidation are hexagonal vernadite minerals, and have a low crystallinity, which manifest itself in the turbostratic and nanosized nature of the crystal, but also by significant number of vacant layer sites. In the present study, thus in the absence of divalent species in the interlayer, vacant layer sites are capped on one or two sides by interlayer manganese, which is mainly trivalent. This interlayer manganese likely also occupies border sites, and is thus the main interlayer cation. Water molecules are present in the middle of the interlayer space, and contribute to the coherence between adjacent layers through the formation of H-bonds.

Atomic positions of the various interlayer species are coherent with previously published data on both natural and synthetic vernadite, but also on better crystallized birnessites, which emphasizes the capacity of XRD to obtain accurate structural information of disordered systems.

Their unique lamellar nature, extremely small particle size and vacant layer sites provides vernadite with a very high reactivity in the environment, which had already been

observed for various metals such as Pb, Co, Cu, Ni, Zn and other (Peacock et Sherman, 2007a; Tani *et al.*, 2005; Tebo *et al.*, 2004; Villalobos *et al.*, 2005). The coexistence of heterovalent Mn cations within the structure also induces a strong oxidizing potential that could be appropriate for the in situ degradation of organic compounds (Tani *et al.*, 2004; Cheney *et al.*, 1996; Nasser *et al.*, 2000; Villatoro-Monzón *et al.*, 2003). The present study will help to understand these mechanisms by quantifying, for the first time in case of a fungal-mediated production, the quantities of vacant layer sites and the relative proportions of each manganese oxidation state present in the structure. This empathizes the capacity of combined XRD and EXAFS spectroscopy to determine the origin of layer charge, key parameter for the understanding, and prediction, of the reactivity of these extremely defective materials.

Mécanismes d'adsorption du zinc

Sommaire

7.1	Introduction : Coordination du zinc	130
7.2	Méthodologie employée et intérêt de l'étude	130
7.2.1	Le zinc dans l'environnement	130
7.2.2	Méthodologie	131
7.3	Informations chimiques	131
7.4	Coordination du zinc	133
7.5	Diffraction des rayons X sur poudre	139
7.5.1	Description qualitative des diffractogrammes	139
7.5.2	Simulation des bandes hk	140
7.5.3	Simulation des réflexions $00l$	142
7.6	Discussion des résultats	143
7.6.1	Cohérence des données obtenues par diffraction des rayons X et par EXAFS	143
7.6.2	Évolution des particules lors de l'augmentation de la charge en zinc	145

7.1 Introduction : Coordination du zinc

Le zinc (Zn) s'adsorbe sur les phyllomanganates comme la birnessite en formant des complexes de sphère interne.

Comme le manganèse et le nickel, ce métal possède plusieurs sites d'adsorption à la surface des feuillets : il peut notamment s'adsorber au-dessus ou en dessous de lacunes octaédriques (^{TC}Zn , par exemple Post et Bish, 1988) et l'existence de sites d'adsorption en bordure de feuillet (^{DC}Zn) a été suggérée par Marcus *et al.* (2004).

La particularité du zinc par rapport au manganèse et au nickel réside dans sa coordination, qui peut-être octaédrique, mais aussi tétraédrique. Pour les phyllomanganates comme la birnessite, cette coordination semble être fonction du taux de couverture. A faible taux de couverture, la coordination est tétraédrique. Le taux de couverture augmentant, une proportion croissante du zinc adopte une coordination octaédrique (par ex. Manceau *et al.*, 2002, 2007b; Toner *et al.*, 2006; Lanson *et al.*, 2002a). Ces deux coordinations sont représentées sur la Fig. 7.1.

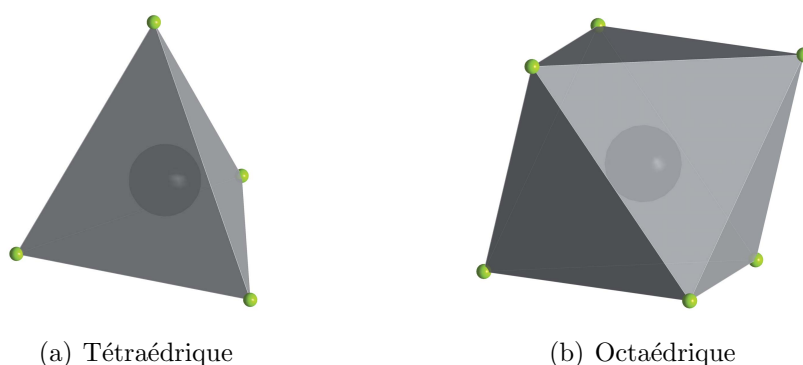


Fig. 7.1 – Figures de coordination du zinc (sphères noires) avec l'oxygène (sphères vertes). Positions atomiques extraites de Lanson *et al.* (2008).

7.2 Méthodologie employée et intérêt de l'étude

7.2.1 Le zinc dans l'environnement

Le zinc et les oxydes de manganèse sont fréquemment associés dans l'environnement. Dans les sols, la mobilité du zinc est partiellement liée à l'immobilisation dans des minéraux de type birnessite (Manceau *et al.*, 2003). La birnessite peut également contrôler la distribution du zinc dans les sols alluvionnaires (Vanek *et al.*, 2008). Dans les nodules Fe/Mn océaniques, Ostwald et Frazer (1973) ont observé que le zinc était associé à la fraction riche en manganèse, composée très majoritairement de vernadite. Les oxydes de manganèse peuvent également contrôler la mobilité du zinc dans les zones marécageuses (Olivie-Lauquet *et al.*, 2001).

Dans des zones polluées par l'Homme, la distribution du zinc peut également être contrôlée par les phyllomanganates comme la birnessite. Par exemple, dans les sols environnant une ancienne fonderie de zinc du nord de la France (Mortagne du Nord, Pas-de-Calais), pollués par les retombées atmosphériques, la birnessite joue un rôle important dans la distribution du zinc (Manceau *et al.*, 2000). De même, l'étude d'une zone hyporhéique d'une rivière (zone de circulation de l'eau dans le substrat) contaminée par des opérations de minage, a montré que la mobilité du zinc est conditionnée par la birnessite (Fuller et Harvey, 2000).

La compréhension des mécanismes d'immobilisation du zinc dans les phyllomanganates (dont la vernadite) sont donc essentiels pour comprendre le cycle géochimique de cet élément dans les zones non perturbées par l'Homme, mais aussi pour appréhender la stabilité des complexes et donc les risques potentiels de remobilisation du zinc adsorbé sur les phyllomanganates dans les zones contaminées.

7.2.2 Méthodologie

Deux séries d'échantillons de $\delta\text{-MnO}_2$ ont été préparées par le protocole décrit précédemment puis équilibrées à pH5 et pH7. Chacune de ces deux séries pH a ensuite été équilibrée avec des ratios Zn/Mn théoriques de 0,2%, 0,8%, 4% et 12%. Les ratios Zn/Mn pourront par la suite être appelés « taux de couverture ».

Les ratios Zn/Mn réels des échantillons, ainsi que le ratio Na/Mn ont été ensuite mesurés par ICP-AES sur une fraction de l'échantillon. Une autre fraction a été utilisée afin de déterminer le degré d'oxydation moyen du manganèse selon le protocole décrit en Annexe A, page 205.

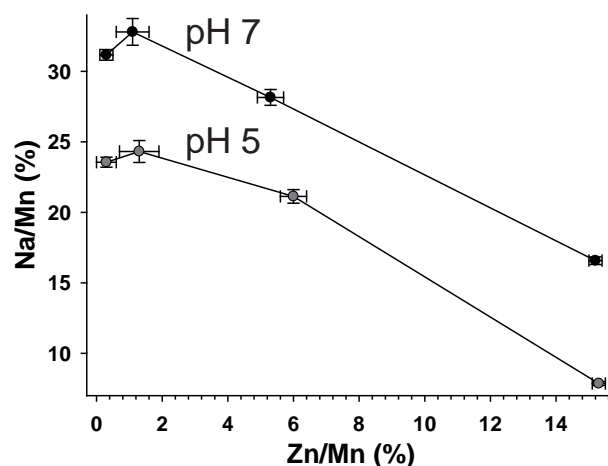
Les analyses physiques ont consisté en l'acquisition des diffractogrammes aux rayons X sur poudre et de spectres EXAFS au seuil K du zinc.

7.3 Informations chimiques

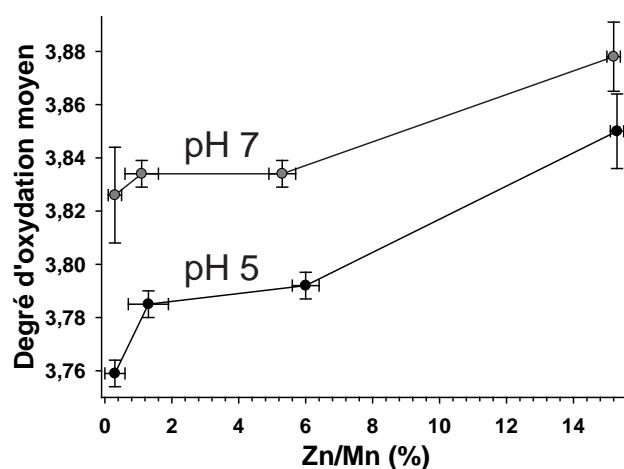
Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans la Fig. 7.2, et les données dans la Table 7.1. Les échantillons sont nommés ZnXdBiYY , où X représente le pH d'équilibre et YY le ratio Zn/Mn dans l'échantillon.

Ces informations permettent de mieux appréhender le mécanisme d'adsorption du zinc sur $\delta\text{-MnO}_2$, grâce à plusieurs informations :

- Les ratios Zn/Mn mesurés sont systématiquement supérieurs aux ratios initiaux. Cette constatation peut s'expliquer si l'on considère que l'ensemble, ou au moins une très large fraction du zinc initialement mis en solution s'est adsorbé sur $\delta\text{-MnO}_2$ et que, parallèlement, une partie du manganèse composant les cristaux de $\delta\text{-MnO}_2$ a été mise en solution. Il n'est cependant pas possible de quantifier quel phénomène est prépondérant à partir de ces données.



(a) Évolution du rapport Na/Mn en fonction de l'augmentation du taux de couverture en zinc.



(b) Évolution du degré d'oxydation moyen du manganèse en fonction de l'augmentation du taux de couverture en zinc.

Fig. 7.2 – Résultats des analyses chimiques pour la série d'échantillons équilibrée à pH 5 (ronds noirs) et pH 7 (ronds gris).

- Lorsque le taux de couverture en zinc augmente, le degré d'oxydation moyen du manganèse augmente (Fig. 7.2(b)). Si l'on considère que l'adsorption du zinc ne donne pas lieu à des réactions redox dans la structure de $\delta\text{-MnO}_2$, alors cette augmentation ne peut s'expliquer que par la mise en solution de $\text{Mn}^{\text{II,III}}$ initialement présent dans la structure de $\delta\text{-MnO}_2$. Il semble donc raisonnable d'émettre l'hypothèse d'un remplacement de $\text{Mn}^{\text{II,III}}$ par du zinc. Le rayon ionique du zinc est *a priori* trop grand pour entrer dans les cages octaédriques du feuillet ($0,68\text{\AA}$ pour du Zn^{2+} en coordination octaédrique Shannon, 1976). Il est donc probable que le manganèse remplacé soit localisé dans l'interfoliaire, en accord avec la bibliographie, qui ne rapporte pas de cas d'incorporation du zinc dans le feuillet de phyllomanganates.
- Le ratio Na/Mn diminue lorsque le taux de couverture augmente. Cette observation peut s'expliquer par le remplacement du sodium par du zinc. Notons que le zinc ne s'incorpore probablement pas dans la structure aux seuls dépens du sodium. En effet,

Échantillon	Zn/Mn théorique (%)	Zn/Mn mesuré (%)	Na/Mn (%)	degré d'oxydation
Zn5dBi03	0,2	0,3 ± 0,3	23,6 ± 0,4	3,76 ± 0,01
Zn5dBi13	0,8	1,3 ± 0,6	24,3 ± 0,8	3,79 ± 0,01
Zn5dBi60	4	6,0 ± 0,4	21,1 ± 0,5	3,79 ± 0,01
Zn5dBi153	12	15,3 ± 0,2	7,9 ± 0,1	3,85 ± 0,01
Zn7dBi03	0,2	0,3 ± 0,2	31,2 ± 0,4	3,83 ± 0,02
Zn7dBi11	0,8	1,1 ± 0,5	32,8 ± 0,9	3,83 ± 0,01
Zn7dBi53	4	5,3 ± 0,4	28,2 ± 0,6	3,83 ± 0,01
Zn7dBi152	12	15,2 ± 0,2	16,6 ± 0,3	3,88 ± 0,01

Tab. 7.1 – Analyses chimiques.

le graphique de la Fig. 7.2(a) montre que la pente de $\text{Na/Mn} = f(\text{Zn/Mn})$ est inférieure à $1/2$, ce qui signifie que lorsqu'un atome de zinc est incorporé dans la structure, il y a moins de deux atomes de sodium qui sont rejetés en solution. Il faut donc qu'une autre espèce soit rejetée en solution avec le sodium, car la structure ne peut être en excès de charge. Cette observation renforce l'hypothèse d'un remplacement de manganèse interfoliaire par le zinc émise ci-dessus.

Il pourrait sembler tentant de chercher à savoir si une partie du zinc s'adsorbe sur $\delta\text{-MnO}_2$ en remplaçant des protons, ou si il ne remplace que du $\text{Mn}^{\text{II,III}}$ et du sodium. Cette information, obtenue en opérant le bilan des charges entrantes (Zn) et sortantes (Na^+ , $\text{Mn}^{\text{II,III}}$) pourrait permettre de déterminer la proportion de sites de bordure occupés par le zinc à fort taux de couverture, en supposant que ceux-ci ne sont que des sites protonés. Cependant, comme la modélisation de la diffraction des rayons X le montrera, les cristaux subissent une dissolution partielle qui rend caduque toute tentative de quantification.

7.4 Coordination du zinc

Étude qualitative

La spectrométrie EXAFS au seuil K du zinc permet à la fois de déterminer la coordination du zinc et de confirmer l'hypothèse d'une adsorption sur $\delta\text{-MnO}_2$ par l'analyse de l'environnement local de ce métal.

Une méthode par combinaisons linéaires a été choisie pour cette étude, car la spectrométrie EXAFS est sensible à l'environnement local moyen du zinc, pondéré des fractions relatives de chacun des environnements. Les références employées ont été la chalcophanite, où le zinc est entièrement en coordination octaédrique (§ 1.3.2, page 23), comme montré par diffraction des rayons X (Post et Bish, 1988) et spectrométrie EXAFS (Manceau *et al.*, 2002) et une vernadite où le zinc est entièrement tétraédrique (Toner *et al.*, 2006).

Les spectres EXAFS des échantillons équilibrés à pH 7 ne seront pas étudiés, car

la modélisation des diffractogrammes de rayons X indique une évolution similaire dans les deux séries (§ 7.5, page 139). Cette constatation est renforcée par la comparaison des spectres Zn5dBi60 et Zn7dBi53, pour l'essentiel superposables comme visible dans la Fig. 7.3. L'environnement local du zinc est donc supposé être indépendant du pH, et uniquement fonction du taux de couverture. L'échantillon Zn5dBi03 ne sera pas non plus étudié, car sa faible concentration en zinc n'a pas permis l'acquisition d'un spectre de qualité.

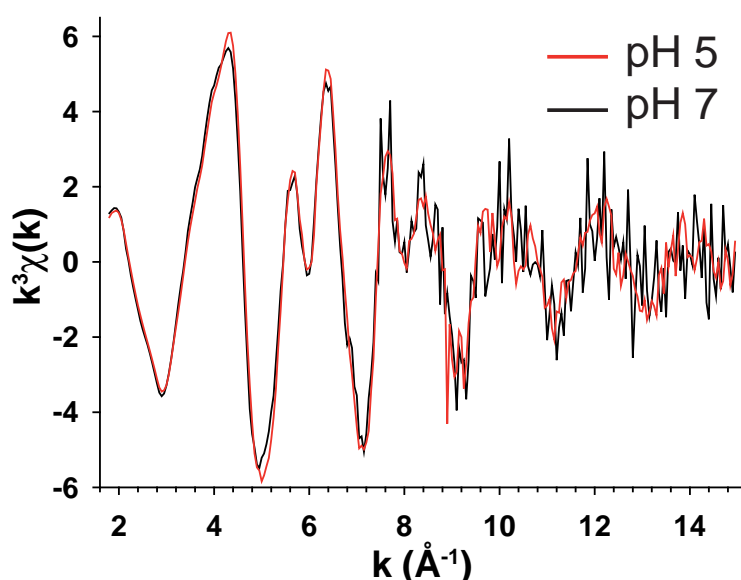


Fig. 7.3 – Comparaison de Zn5dBi60 (traits rouges) et Zn7dBi53 (traits noirs). Les deux spectres sont essentiellement superposables, ce qui indique un environnement local du zinc similaire dans les deux échantillons.

Les spectres des références de zinc en coordination tétraédrique et octaédrique, ainsi que ceux des échantillons, sont présentés sur la Fig. 7.4.

Les spectres des échantillons sont proches de la référence $^{\text{IV}}\text{Zn}$, spécialement à bas taux de couverture (Zn5dBi13). Cette information nous indique donc que le zinc est bien adsorbé sur $\delta\text{-MnO}_2$, et la similitude du spectre expérimental avec les références indique que l'adsorption se fait par formation de complexe de sphère interne dans l'espace interfoliaire.

Lorsque le taux de couverture augmente, les spectres laissent apparaître de nouvelles modulations, signe d'une évolution de l'environnement local du zinc. En particulier, on observe la formation d'un épaulement à bas k du pic à $\sim 3,9\text{\AA}$ et un comblement des minima relatifs situés à $\sim 6,1\text{\AA}$, $\sim 8,1\text{\AA}$ et éventuellement à $\sim 9,4\text{\AA}$, même si ce dernier est assez bruité. Ces variations sont soulignées par les traits tiretés réguliers sur la Fig. 7.4.

On peut noter que ces variations seraient cohérentes avec l'apparition d'un signal de zinc en coordination octaédrique, car l'EXAFS est sensible à la moyenne pondérée des

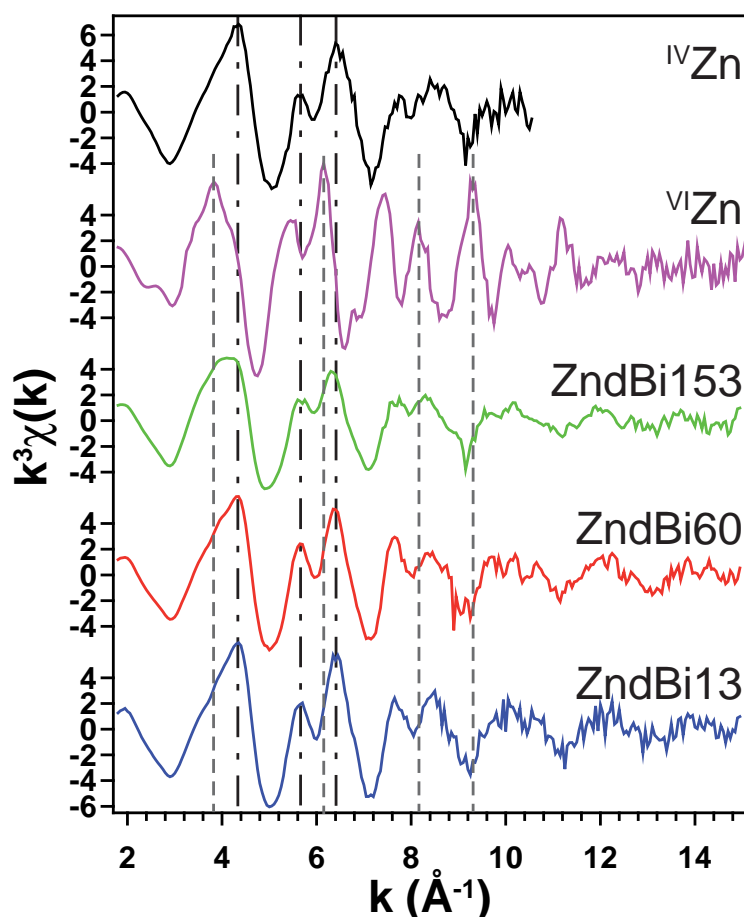


Fig. 7.4 – Comparaison des spectres EXAFS au seuil K du zinc de la série équilibrée à pH 5 et des références de ^{IV}Zn (vernadite contenant du zinc en coordination tétraédrique dans l'interfoliaire) et ^{VI}Zn (chalcophanite, tout le zinc est présent en coordination octaédrique).

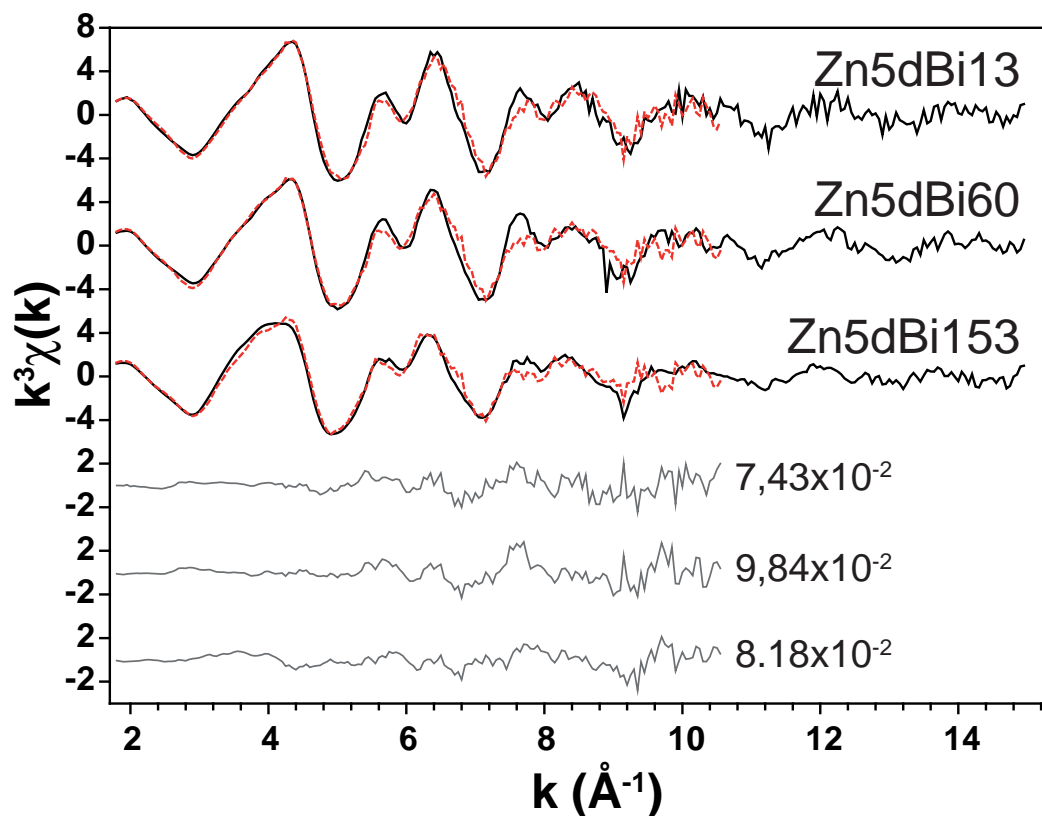
différents environnements. Cette hypothèse peut être testée en essayant de reproduire les spectres des échantillons par combinaison linéaire des spectres de référence.

Étude quantitative

Les résultats des combinaisons linéaires (traces et résultats de simulation) sont présentés dans la Fig. 7.5.

Les simulations montrent la présence d'une proportion croissante de zinc en coordination octaédrique avec l'augmentation du taux de couverture, en accord avec la bibliographie (par ex. Lanson *et al.*, 2002a; Manceau *et al.*, 2002, 2007b; Toner *et al.*, 2006).

Il paraît intéressant de tenter de tirer plus d'informations des spectres EXAFS que le seul ratio des coordinations. En particulier, les combinaisons linéaires nous indiquent qu'à faible taux de couverture (Zn5dBi13) le zinc est entièrement en coordination tétraédrique. La simulation du spectre EXAFS permettra donc de tirer des informations sur les distances Zn–O de cette coordination.



(a) Spectres expérimentaux (ligne noire) et meilleure simulation par combinaison linéaire de ^{IV}Zn et de ^{VI}Zn (traits rouges). Traits gris : spectres résiduels. La valeur du résidu est portée à droite du spectre résiduel.

	Zn5dBi13	Zn5dBi60	ZndBi153
^{IV}Zn (%)	100	90	77
^{VI}Zn (%)	0	10	23

(b) Proportions de zinc tétraédrique et octaédrique déduites des combinaisons linéaires.

Fig. 7.5 – Simulation des spectres EXAFS au seuil K du zinc par une combinaison linéaire de zinc octaédrique (sur chalcophanite) et de zinc tétraédrique (sur vernadite).

Détermination des distances Zn–O du zinc tétraédrique

Afin d'extraire des informations quantitatives sur les distances $^{IV}\text{Zn-O}$ et sur la géométrie de la coordination, le spectre de Zn5dBil3 a été étudié spécifiquement. Il est représenté dans l'espace réel sur la Fig. 7.6. Les pics de fréquence dans l'espace réel ont été indexés comme proposé par Toner *et al.* (2006).

Une transformée de Fourier a été opérée sur le pic Zn-O dans l'intervalle 0,7-2,1Å. L'intervalle de cette transformée ainsi que le spectre résultant sont représentés sur la Fig. 7.6.

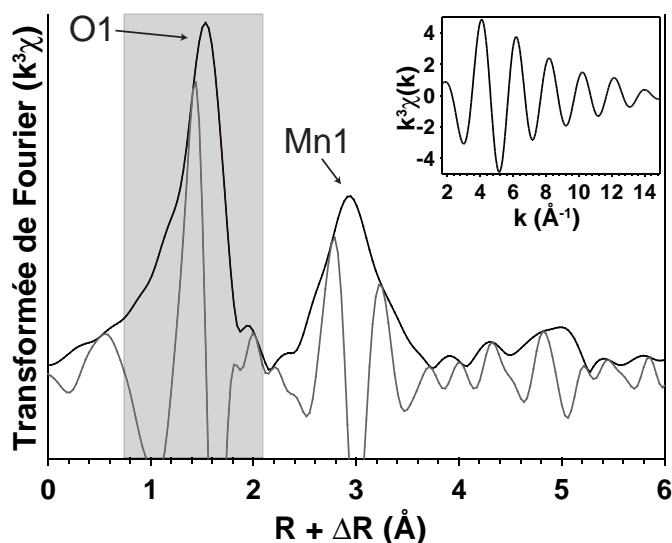


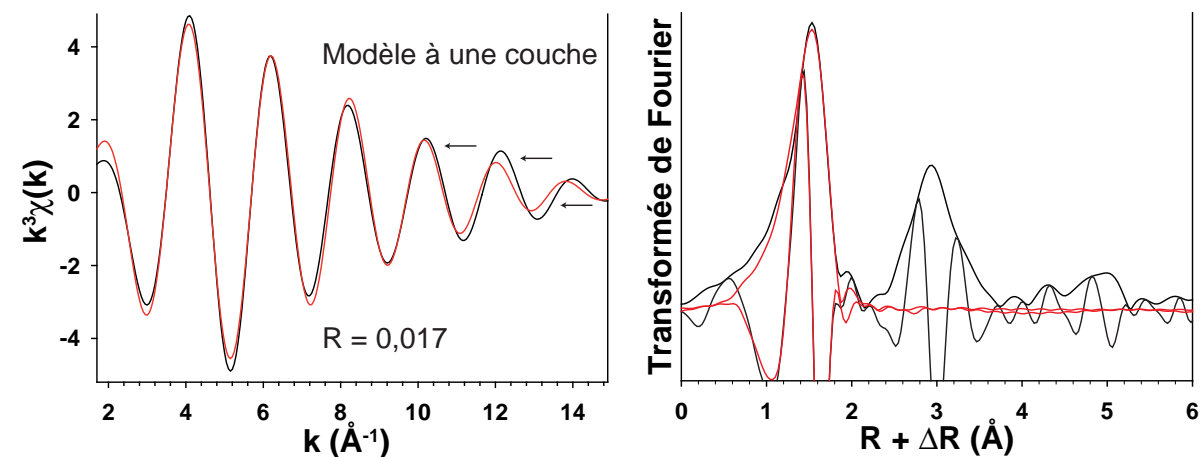
Fig. 7.6 – Spectre Zn5dBil3 dans l'espace réel, et domaine de la transformée de Fourier employée pour simuler la première couche Zn-O. Figure en haut à droite : représentation dans l'espace réciproque de la transformée de Fourier.

Ce pic a d'abord été simulé en supposant une seule couche d'atomes d'oxygène autour du zinc (Fig. 7.7(a)).

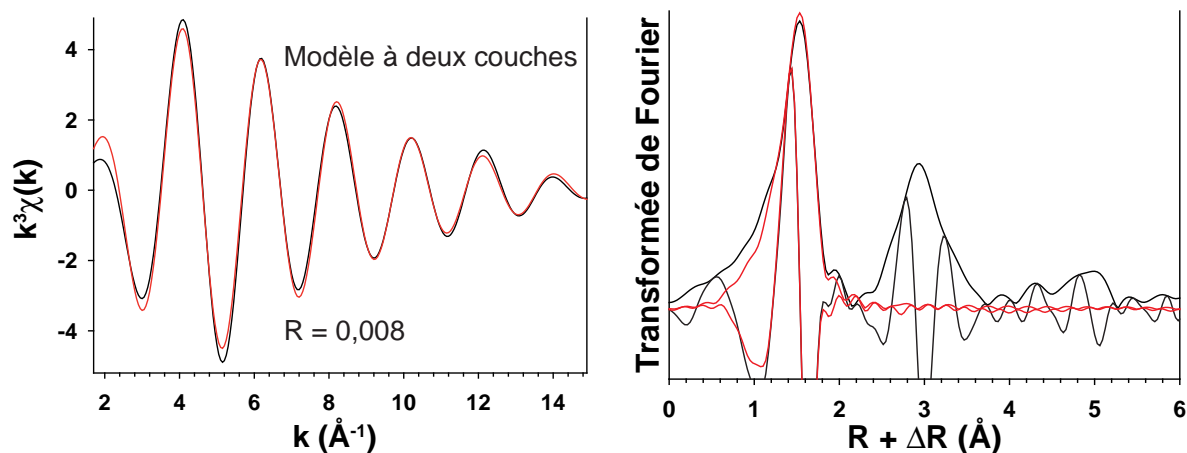
Ce modèle reproduit correctement l'enveloppe expérimentale, ce qui confirme que la couche étudiée est bien composée d'atomes d'oxygène. Cependant, ce modèle ne parvient pas à reproduire le spectre expérimental à haut k , où les deux spectres sont déphasés. Le déphasage pouvant être le signe de la présence d'une couche atomique supplémentaire, le spectre expérimental a donc été simulé en supposant deux couches d'atomes d'oxygène. Ce modèle permet de reproduire le spectre expérimental, comme montré dans la Fig. 7.7(c), où le spectre en k résultant ainsi que la meilleure simulation obtenue sont représentés.

Les paramètres de simulation sont disponibles dans la Table 7.7(e).

La simulation optimale est compatible avec un environnement local du zinc entièrement tétraédrique. Les simulations indiquent trois atomes d'oxygène à $\sim 1,95\text{\AA}$ et un atome d'oxygène à $\sim 2,08\text{\AA}$. Les trois atomes d'oxygène proches peuvent être interprétés comme des atomes d'oxygène du feuillet, le quatrième, plus lointain, complétant la sphère de coordination du zinc.



- (a) Simulation de la première couche atomique autour du zinc avec une seule couche d'atomes d'oxygène. La courbe expérimentale est représentée en noir, le trait rouge représente la simulation.
- (b) Transformée de Fourier des données expérimentales et de la meilleure simulation en supposant une seule couche d'atomes d'oxygène autour du zinc.



- (c) Simulation de la première couche atomique autour du zinc avec deux couches d'atomes d'oxygène. La courbe expérimentale est représentée en noir, le trait rouge représente la simulation.
- (d) Transformée de Fourier des données expérimentales et de la meilleure simulation en supposant deux couches d'atomes d'oxygène autour du zinc.

	Zn-O1			Zn-O2		
	C.N.	R (\AA)	σ^2 (\AA^2)	C.N.	R (\AA)	σ^2 (\AA^2)
1 couche	4,6±0,4	1,96±0,01	0,007±0,001	—	—	—
2 couches	3,2±0,6	1,95±0,01	0,004±0,001 ¹	1,3±0,3	2,08±0,03	0,004±0,001 ¹

¹Valeurs contraintes égales durant la procédure d'affinement

- (e) Paramètres de simulation employés pour les simulations de la couche Zn-O1 dans Zn5dBi13. Modèle à une couche représenté dans la Fig. 7.7(a) et modèle à deux couches dans la Fig. 7.7(c). Les valeurs de ΔE_0 sont égales à 6,1±1,2 et 8,1±1,0 pour les modèles à une et deux couches, respectivement. $S_0^2 = 0,86$.

Fig. 7.7 – Simulation de la coordination du zinc tétraédrique

Bilan

Nous avons donc pu démontrer que le zinc est adsorbé à la surface de δ -MnO₂.

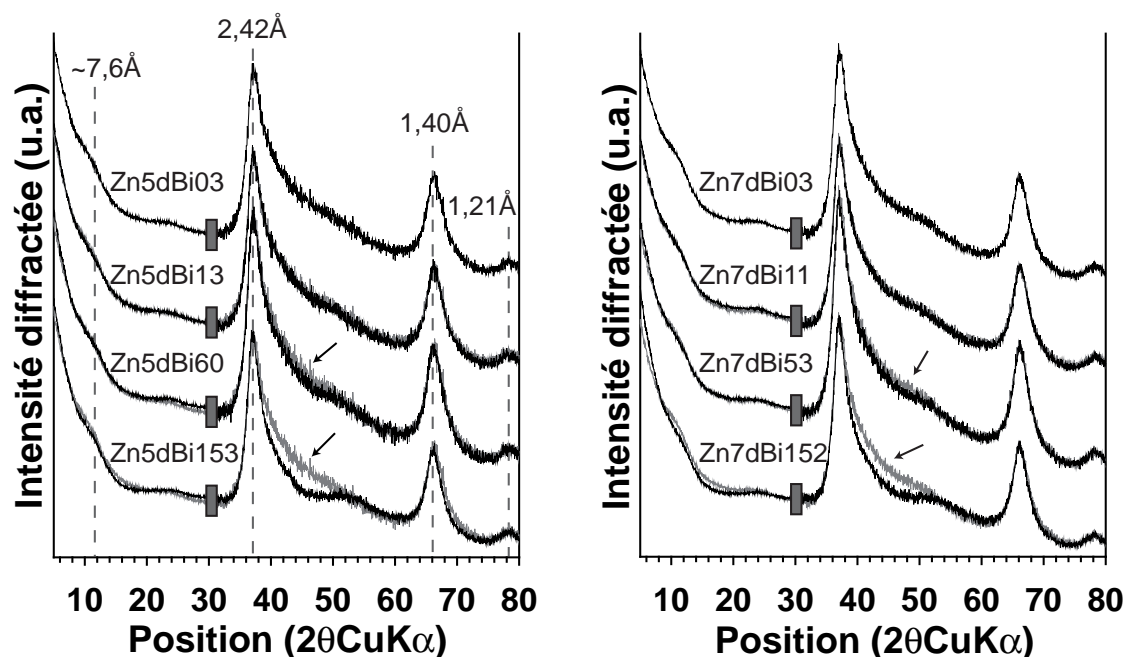
Les résultats obtenus indiquent qu'à faible taux de couverture le zinc est adsorbé en coordination tétraédrique, et nous avons pu extraire des informations sur les distances Zn-O_{coordination}. Lorsque le taux de couverture augmente, le zinc adopte progressivement une coordination partiellement octaédrique.

Cependant, l'analyse des spectres EXAFS ne nous donne pas d'information sur la structure de δ -MnO₂ dans son ensemble. La prochaine étape est donc la simulation de diffractogrammes aux rayons X afin d'affiner le modèle structural et de mieux contraindre les mécanismes d'adsorption.

7.5 Diffraction des rayons X sur poudre

7.5.1 Description qualitative des diffractogrammes

Les diffractogrammes des échantillons équilibrés à pH 5 et pH 7, typiques de birnessites turbostratiques, sont présentés dans la Fig. 7.8.



(a) Série équilibrée à pH 5. Intensités multipliées par 5 (Zn5dBi03), 5 (Zn5dBi13), 5,6 (Zn5dBi60) et 5,2 (Zn5dBi153) dans la zone 30-80 ° 2θ.

(b) Série équilibrée à pH 7. Intensités multipliées par 5 (Zn7dBi03), 5,1 (Zn7dBi11), 5,9 (Zn7dBi53) et 4,2 (Zn7dBi152) dans la zone 30-80 ° 2θ.

Fig. 7.8 – Diffractogrammes des échantillons étudiés. Le diffractogramme en trait gris représente dans chaque série le diffractogramme de l'échantillon présentant le plus faible taux de couverture en zinc (Zn5dBi03 et Zn7dBi03).

Les positions des principaux maxima locaux ne sont indexées que pour la série équilibrée à pH 5, les valeurs étant identiques pour la série équilibrée à pH 7. En supposant que

l'on est en présence de δ -MnO₂, les maxima peuvent être indexés : le pic à 7,6Å correspond ainsi à la raie 001, et ceux à 2,42Å, 1,40Å et 1,21Å correspondent respectivement aux bandes 11,20, 31,02 et 22,40, en utilisant une maille centrée C.

Comme pour l'ensemble des diffractogrammes de ce manuscrit, le ratio des valeurs d des bandes 11,20 et 31,02 est voisin de $\sqrt{3}$, ce qui indique que la symétrie du feuillet est hexagonale.

Dans les deux séries, l'évolution des diffractogrammes avec l'augmentation du taux de couverture en zinc est similaire. Tout d'abord, les diffractogrammes des échantillons à plus faible taux de couverture (Zn5dBio3 et Zn5dBi13, Zn7dBio3 et Zn7dBi11) sont similaires. La diffraction des rayons X n'est donc pas sensible aux éventuelles évolutions de structure induites par de très faibles quantités de zinc ($\leq 1\%$). Zn5dBi13 et Zn7dBi11 ne seront donc pas étudiés plus en détail. Avec l'augmentation du taux de couverture, on observe ensuite le « creusement » progressif des diffractogrammes à $\sim 47^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$. Ce creusement peut-être attribué à une augmentation significative de la quantité d'espèces interfoliaires à l'aplomb des lacunes octaédriques du feuillet de δ -MnO₂ (Drits *et al.*, 2007; Villalobos *et al.*, 2006).

Finalement, la faible résolution des pics de Bragg correspondant aux réflexions 001 et 002 indique que les échantillons sont composés de très peu de feuillets empilés, indiquant une nature nanocristalline de δ -MnO₂ perpendiculairement au plan du feuillet.

En conclusion, les diffractogrammes expérimentaux indiquent que les échantillons ont un faible niveau de cristallinité, avec un empilement turbostratique d'un nombre restreint de feuillets. Le feuillet de ces particules a une symétrie hexagonale. Il est probable que l'adsorption du zinc se fasse au-dessus ou en dessous de sites vacants du feuillet.

La prochaine étape de l'étude de l'adsorption du zinc sur δ -MnO₂ est donc la modélisation des diffractogrammes, afin d'extraire des informations plus précises sur la structure des particules, et leur évolution avec l'augmentation du taux de couverture.

De manière similaire aux modélisations opérées dans les autres chapitres, le diffractogramme a été divisé en deux parties : la partie petits ($5\text{--}30^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$) et grands ($30\text{--}80^\circ 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$) angles. La modélisation des bandes de diffraction hk , situées dans la région grands angles, a permis de déterminer la structure du feuillet, utilisée ensuite pour simuler les réflexions basales situées dans la région petits angles.

7.5.2 Simulation des bandes hk

La simulation des diffractogrammes a été traitée de manière similaire aux autres études portant sur une série d'échantillons : dans un premier temps, un modèle structural valide pour l'ensemble des échantillons a été établi. Dans un deuxième temps, les modèles structuraux ont été affinés individuellement, mais aucune amélioration significative n'a été obtenue. Les meilleures simulations obtenues sont comparées aux diffractogrammes expérimentaux dans la Fig. 7.9, et les paramètres structuraux ayant permis de construire ces simulations sont présentés dans la Table 7.2 et la Table 7.3.

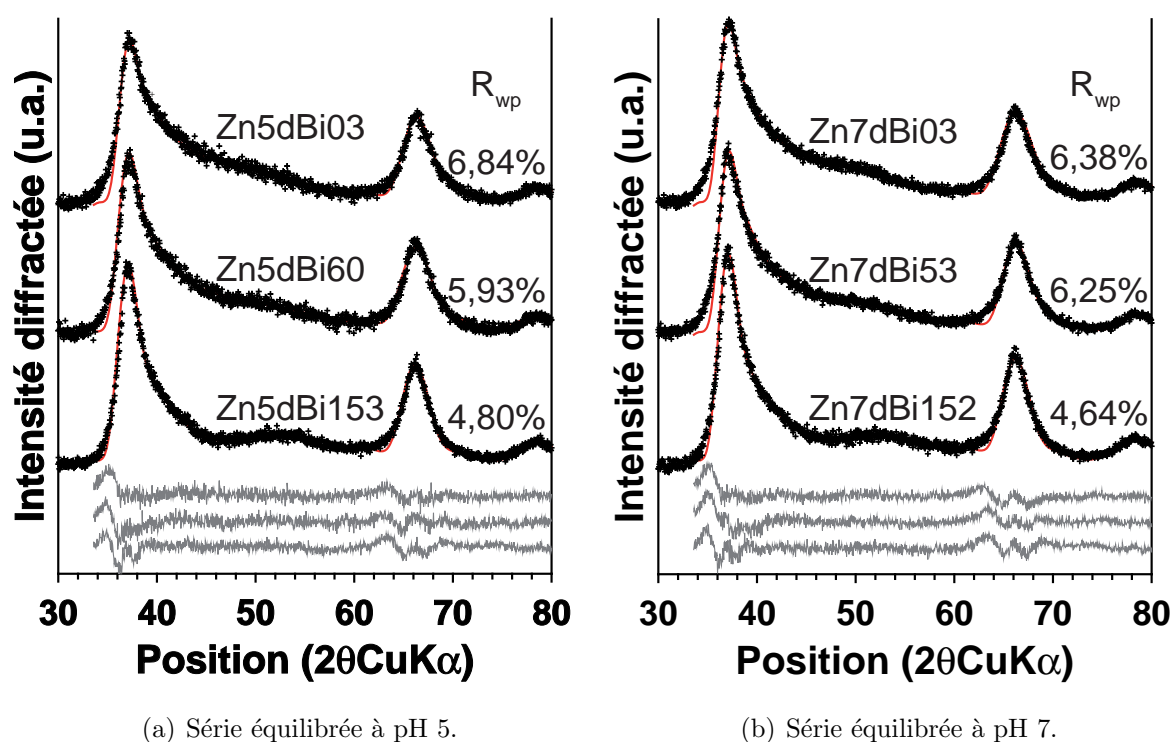


Fig. 7.9 – Simulation des bandes de diffraction hk . Les bandes 11,20, 31,02 ainsi que la bande 22,40 ont été simulées par essai-erreur. Les croix noires représentent les points expérimentaux, le trait rouge la meilleure simulation obtenue et le trait gris le résidu de simulation.

Note : les valeurs de G.o.F. sont égales à 4,83 (Zn5dBi03), 3,84 (Zn5dBi60) et 2,81 (Zn5dBi153) pour les échantillons équilibrés à pH 5. Elles sont de 4,57 (Zn7dBi03), 4,39 (Zn7dBi53) et 2,84 (Zn7dBi152) pour la série équilibrée à pH 7.

Les simulations intègrent la baisse du taux de sodium dans les échantillons avec l'augmentation du taux de couverture en zinc décrite dans le § 7.3, page 131.

En revanche, l'évolution du degré d'oxydation, à savoir une augmentation du degré d'oxydation avec l'augmentation du taux de couverture, ne peut pas être reproduite en ne tenant compte que des quantités de manganèse interfoliaire. En effet, si les quantités de manganèse interfoliaire diminuent bien au début, les simulations indiquent une augmentation de la densité électronique dans l'interfoliaire entre Zn5dBi60 et Zn5dBi153 et entre Zn7dBi53 et Zn7dBi152. Il est donc nécessaire d'invoquer une variation des quantités de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ (foliaire) afin de pouvoir rendre compte de la baisse observée du degré d'oxydation moyen. Ces teneurs ont été calculées à partir de l'Annexe B, page 209 et sont portées en note de la Table 7.2 et de la Table 7.3. On voit donc que la baisse du degré d'oxydation peut être expliquée par la progressive diminution de la quantité de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ avec l'augmentation de la charge en zinc. Notons que, simultanément, le nombre de lacunes foliaires augmente et que la taille des cristallites décroît.

Les positions atomiques déterminées ici sont en accord avec les autres études de ce manuscrit. On pourra notamment noter que le sodium est situé au-dessus des cavités tridentates, alors que les molécules d'eau sont situées au-dessus d'une face et s'approchent

Atome	x	y	z	Occ. Zn5dBi03	Occ. Zn5dBi60	Occ. Zn5dBi153
Mn _{feuille} (Mn1)	0	0	0	0,86	0,86	0,79
O _{Mn1} (O1)	0,333	0	0,139	2	2	2
^{TC} Mn (Mn2)	0	0	0,306	0,085	0,07	0,14
O _{Mn2} (O2)	-0,333	0	0,479	0,255	0,21	0,42
^{TE} Mn (Mn3)	-0,333	0	0,306	0,02	0,01	0
O _{Mn3} (O3)	0	0	0,479	0,06	0,03	0
Na ⁺	-0,5	0	0,5	0,12	0,1	0,045
H ₂ O (O4)	0,19	0	0,5	0,36	0,3	0,135
^{IV} Zn (Zn1)	0	0	0,246	0	0,05	0,11
O _{Zn1} (O5)	0	0	0,514	0	0,05	0,11
^{VI} Zn (Zn2)	-0,333	0	0,306	0	0,01	0,04
O _{Zn2} (O6)	0	0	0,479	0	0,03	0,12

Note : Les paramètres de maille sont $\mathbf{b} = 2,840\text{\AA}$ (Zn5dBi03), $2,843\text{\AA}$ (Zn5dBi60), $2,838\text{\AA}$ (Zn5dBi153), $\mathbf{a} = \sqrt{3} \times \mathbf{b}$ et $d(001) = 7,3\text{\AA}$. La valeur de $d(001)$ est déduite de la modélisation des réflexions basales (§ 7.5.3, page 142). Les rayons des cristallites sont égaux à 26\AA (Zn5dBi03), $23,5\text{\AA}$ (Zn5dBi60) et 22\AA (Zn5dBi153). Les feuillets comprennent en moyenne $(13 \pm 1)\%$ (Zn5dBi03), $(12 \pm 1)\%$ (Zn5dBi60) et $(3 \pm 1)\%$ (Zn5dBi153) de Mn³⁺.

Tab. 7.2 – Paramètres structuraux (nature, taux d'occupation de site et position dans la maille des atomes) des meilleures simulations (Fig. 7.9(a)) des échantillons équilibrés à pH 5.

des oxygènes du feuillet, probablement afin d'établir des liaisons hydrogène. Les positions atomiques du zinc sont en accord avec les données disponibles dans la littérature (Lanson *et al.*, 2002b, 2008). Le zinc est majoritairement coordonné de façon tétraédrique, comme prédit par l'EXAFS (§ 7.4, page 133). Cependant, comme discuté par la suite, les distances Zn-O issues de la simulation des diffratogrammes sont significativement plus courtes que les distances déterminées par EXAFS (§ 7.4, page 137).

7.5.3 Simulation des réflexions 00l

La simulation de la zone angulaire $5\text{--}35^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$ avait pour but de déterminer le nombre moyen de feuillets empilés de façon cohérente. Les paramètres de simulation (positions et quantités des atomes dans la maille) déterminés lors de la simulation des bandes de diffraction hk ont été conservés pour la simulation des raies basales. La seule variable structurale ajustable était donc le nombre moyen de feuillets empilés. Les meilleures simulations obtenues après modélisation par essai-erreur ainsi que le nombre moyen de feuillets empilés sont présentés dans la Fig. 7.10.

Comme attendu par l'examen qualitatif des diffractogrammes, les échantillons sont composés de très peu de feuillets empilés (moins de 2 en moyenne), ce qui confirme le caractère nanocristallin de ces particules, aussi bien perpendiculairement au plan du feuillet que dans le plan.

Atome	x	y	z	Occ. Zn7dBi03	Occ. Zn7dBi53	Occ. Zn5dBi152
Mn _{feuille} (Mn1)	0	0	0	0,845	0,83	0,79
O _{Mn1} (O1)	0,333	0	0,139	2	2	2
^{TC} Mn (Mn2)	0	0	0,298	0,09	0,08	0,11
O _{Mn2} (O2)	-0,333	0	0,472	0,27	0,24	0,33
^{TE} Mn (Mn3)	-0,333	0	0,298	0,015	0,015	0
O _{Mn3} (O3)	0	0	0,472	0,045	0,045	0
Na ⁺	-0,48	0	0,5	0,15	0,13	0,075
H ₂ O (O4)	0,18	0	0,5	0,45	0,40	0,225
^{IV} Zn (Zn1)	0	0	0,246	0	0,04	0,1
O _{Zn1} (O5)	0	0	0,514	0	0,04	0,1
^{VI} Zn (Zn2)	-0,333	0	0,306	0	0	0,04
O _{Zn2} (O6)	0	0	0,479	0	0,015	0,12

Note : Les paramètres de maille sont $\mathbf{b} = 2,846\text{\AA}$ (Zn7dBi03), $2,842\text{\AA}$ (Zn7dBi53), $2,838\text{\AA}$ (Zn7dBi152), $\mathbf{a} = \sqrt{3} \times \mathbf{b}$ et $d(001) = 7,3\text{\AA}$. La valeur de $d(001)$ est déduite de la modélisation des réflexions basales (§ 7.5.3, page 142). Les rayons des cristallites sont égaux à $27,5\text{\AA}$ (Zn7dBi03), 26\AA (Zn7dBi53) et $23,5\text{\AA}$ (Zn7dBi152). Les feuillets comprennent en moyenne $(6 \pm 1)\%$ (Zn7dBi03), $(6 \pm 1)\%$ (Zn7dBi53) et $(0 \pm 2)\%$ (Zn7dBi152) de Mn³⁺.

Tab. 7.3 – Paramètres structuraux (nature, taux d’occupation de site et position dans la maille des atomes) des meilleures simulations (Fig. 7.9(b)) des échantillons équilibrés à pH 7.

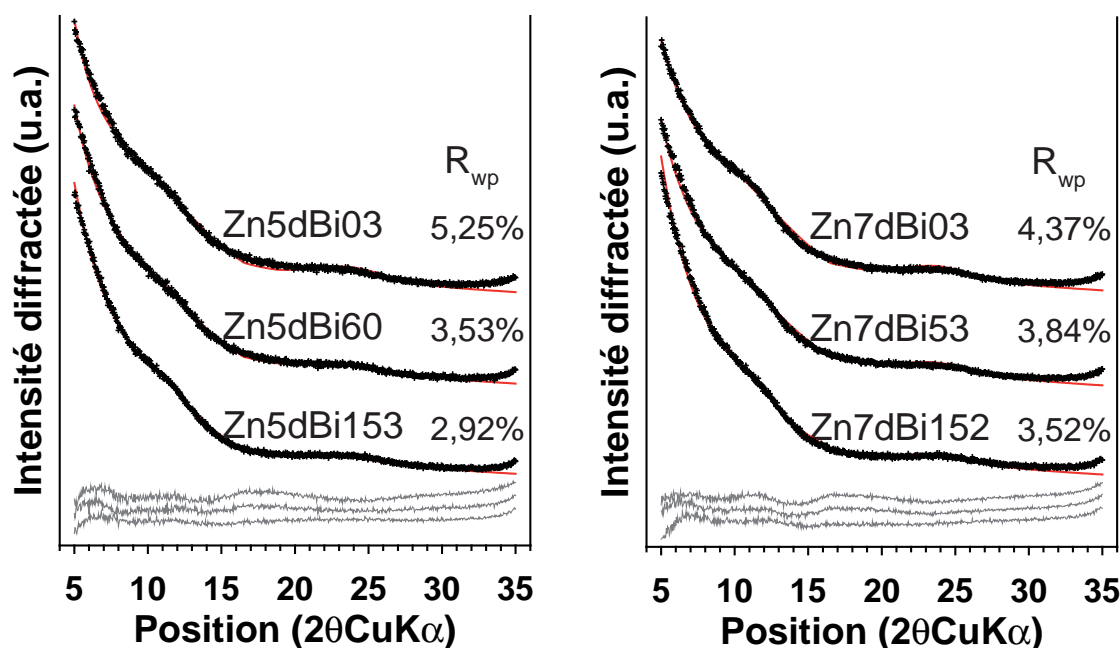
7.6 Discussion des résultats

7.6.1 Cohérence des données obtenues par diffraction des rayons X et par EXAFS

Combiner les techniques d’analyse est une nécessité pour l’étude de composés très désordonnés, permettant notamment de lever des ambiguïtés relatives à la quantité limitée d’informations pouvant être extraite par la simulation des diffractogrammes. Dans cette étude, l’EXAFS a permis de contraindre la coordination du zinc et de borner les simulations des diffractogrammes en fournissant les ratios de coordination tétraédrique et octaédrique. En retour, la diffraction, qui est sensible à la coordination du zinc, a permis de confirmer les résultats de simulation EXAFS. Néanmoins, les deux techniques ne semblent à première vue pas « voir » la même coordination tétraédrique. En effet, l’EXAFS nous indique que la distance Zn–O_{apical} est égale à $2,08(\pm 0,03)\text{\AA}$ et que la distance Zn–O_{feuille} doit être $1,95(\pm 0,01)\text{\AA}$.

Or, si l’on calcule les distances Zn–O à partir des positions cristallographiques obtenues par diffraction des rayons X, ces distances paraissent nettement plus courtes. Ainsi, la distance Zn–O_{apical} est égale à $\sim 1,96\text{\AA}$, et les distances Zn–O_{feuille} sont égales à $\sim 1,82\text{\AA}$.

Cette observation n’est cependant pas la première du genre, le désaccord entre les



(a) Série équilibrée à pH 5.

(b) Série équilibrée à pH 7.

Fig. 7.10 – Simulation des réflexions basales. Les croix noires représentent les points expérimentaux, le trait rouge la meilleure simulation obtenue et le trait gris le résidu de simulation.

Note : Les valeurs de G.o.F. sont de 9,24 (Zn5dBi03), 4,25 (Zn5dBi60) et 3,07 (Zn5dBi153) pour la série équilibrée à pH 5. Elles sont de 6,41 (Zn7dBi03), 5,05 (Zn7dBi53) et 4,66 (Zn7dBi152) pour la série équilibrée à pH7. Le nombre moyen de feuillet empilés est égal à 1,5 pour l'ensemble des simulations, excepté Zn7dBi53 (1,6).

distances déterminées par les deux techniques est un sujet récurrent dans la bibliographie, et a notamment été discuté par Manceau *et al.* (2002) ou Lanson *et al.* (2008).

Il a été montré que la position de l'oxygène apical modélisée par diffraction des rayons X est certainement une position moyenne, l'oxygène étant probablement situé en réalité sur un cercle imaginaire centré autour de cette position moyenne et parallèle à la surface du feuillet. Dans ce cas, le déplacement est aléatoire et ne peut donc être modélisé par la diffraction des rayons X. Cette situation peut cependant être « simulée » en augmentant le facteur d'agitation thermique B de l'oxygène apical dans les simulations (Équation 2.10). En effet, ce terme tient compte d'un déplacement isotrope autour de la position d'équilibre. L'augmentation de ce paramètre ne modifiant pas significativement le profil simulé, il est difficile de quantifier l'amplitude du déplacement. Cette possibilité permet néanmoins de réconcilier les mesures EXAFS et la DRX concernant les distances Zn-O_{apical}.

L'origine du désaccord concernant les distances Zn-O_{feuille} a quant à elle été élucidée par Manceau *et al.* (2002). En effet, il a été montré par spectrométrie EXAFS que lorsque le zinc vient s'adsorber au-dessus ou en dessous d'une lacune octaédrique, il engendre un déplacement des atomes d'oxygène du feuillet selon les directions cristallographiques $[1,0,0]$, $[\bar{1}/3,1,0]$ et $[\bar{1}/3,\bar{1},0]$. Cette déformation a été attribuée à l'effet combiné de l'aug-

mentation de la répulsion électrostatique entre les oxygènes formant la lacune et de la possibilité de s'approcher des charges cationiques. Notons que cette déformation est un phénomène relativement bien documenté dans le cas des phyllosilicates (voir par la synthèse bibliographie et la discussion conduite par Hill, 1981).

Étant donné que le déplacement des oxygènes du feuillet dans chacune des directions est équiprobable, la position moyenne des oxygènes du feuillet qui est déterminée par DRX reste inchangée, ce qui explique que ces déplacements ne soient pas détectés lors de la simulation des diffractogrammes.

7.6.2 Évolution des particules lors de l'augmentation de la charge en zinc

Mécanismes d'adsorption du zinc

Cette étude montre que le zinc s'adsorbe à la surface de δ -MnO₂ en formant des complexes de sphère interne à l'aplomb des lacunes foliaires. L'adsorption se fait par remplacement du sodium interfoliaire, mais aussi, dans un premier temps, par le remplacement du manganèse interfoliaire. Il est probable que la progressive diminution des quantités de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ contribue à créer des lacunes dans le feuillet, à l'aplomb desquelles le zinc pourra venir s'adsorber. À faible taux de couverture, le zinc est entièrement tétraédrique. Lorsque le taux de couverture augmente, une coordination octaédrique est progressivement détectée. Cette évolution est cohérente avec les études précédentes, conduites à la fois sur des birnessites (Lanson *et al.*, 2002b) et sur des vernadites (Toner *et al.*, 2006), ce qui suggère que ce comportement pourrait être généralisable à la plupart des phyllo-manganates. Cette hypothèse est supportée par le fait que dans la chalcophanite, où le taux de couverture en zinc est élevé ($Z^{\text{n}}/\text{Mn} = 2/7$ Wadsley, 1955), la coordination du zinc est entièrement octaédrique.

Évolution de la structure du feuillet et de la quantité de manganèse interfoliaire

Dans les deux séries pH, lorsque le taux de couverture en zinc augmente, la diffraction des rayons X détecte une diminution de la taille des domaines cohérents de diffraction, associé à une diminution de la quantité de Mn^{3+} foliaire et une augmentation des sites vacants. L'évolution du taux d'occupation du manganèse interfoliaire n'est en revanche pas linéaire. Dans un premier temps, il diminue, puis il ré-augmente.

Il est possible de lier ces informations entre elles afin de proposer un scénario d'évolution. La diminution de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ peut être reliée à la création de sites vacants, que le manganèse migre en solution ou bien qu'il ne fasse que migrer d'une position $^{\text{E}}\text{Mn}$ à une position $^{\text{TC}}\text{Mn}$. La diminution de la taille des cristallites laisse à penser que les particules pourraient être soumises à une dissolution.

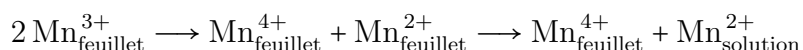
De fait, il est possible que les particules aient été soumises à une dissolution partielle lors de l'étape d'adsorption du zinc. En effet, dans cette étape, les particules ont séjourné en milieu acide à neutre pendant un temps important.

Il est probable que dans ce cas, la dissolution commence par les bordures du feuillet, et que parallèlement le ${}^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$, qui engendre des contraintes dans le feuillet à cause de l'effet Jahn-Teller ait été mis en solution préférentiellement.

A fort taux de couverture en zinc, on observe que le ratio Zn/Mn est supérieur au ratio initialement introduit dans la solution, ce qui a deux principales implications : tout d'abord, cela valide l'hypothèse d'une dissolution partielle de $\delta\text{-MnO}_2$, ce qui induit une baisse du nombre d'atomes de manganèse dans la structure relativement au zinc. Deuxièmement, le fort ratio indique que la très grande partie du zinc, voire la totalité, est adsorbé sur $\delta\text{-MnO}_2$. Cela implique qu'à fort taux de couverture, la majorité des cations en solution aient été non pas du zinc, mais du manganèse issu de la dissolution partielle des oxydes. Dans ce cas, il est envisageable qu'une partie du manganèse en solution soit ré-adsorbé sur $\delta\text{-MnO}_2$, ce qui explique l'augmentation du taux de ${}^{\text{TC}}\text{Mn}$ à fort taux de couverture.

Ce scénario ne permet cependant pas d'expliquer l'intégralité de l'évolution dans la série équilibrée à pH 5. En effet, on observe que le nombre de lacunes créées (7%) est légèrement inférieur à la quantité de ${}^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ qui quitte le feuillet (10%). On peut donc penser qu'une partie des atomes de Mn^{3+} aient été initialement présents en bordure de feuillet. Dans ce cas, lors de la dissolution des bordures, le Mn^{3+} aurait été mis en solution sans création de site vacant.

La deuxième possibilité est que, dans le feuillet, une proportion des Mn^{3+} aient été adjacents. Dans ce cas, il aurait pu se produire un phénomène de dismutation, c'est-à-dire la réaction suivante :



Dans ce cas, deux Mn^{3+} « disparaissent » du feuillet, mais une seule lacune est créée. Ce dernier phénomène, s'il a lieu dans le cas présentement étudié, doit cependant être limité, car pour que cet effet explique la différence de 3% entre la baisse de ${}^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ et le nombre de lacunes créées, il faut supposer qu'à l'origine, plus de 50% des ${}^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ aient été voisins d'un autre ${}^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$. Or, cela supposerait que les atomes de ${}^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ soient ségrégués. Dans ce cas, à cause de l'effet Jahn Teller coopératif, la symétrie du feuillet ne devrait certainement pas être hexagonale, contrairement à ce qui est observé.

Mécanismes d'adsorption du nickel

Sommaire

8.1	Avant-propos, présentation des principaux résultats	148
8.2	Article : « Crystal structure of Ni-sorbed synthetic vermiculite : A powder X-ray diffraction study »	150
8.2.1	Abstract	150
8.2.2	Introduction	150
8.2.3	Experimental methods	151
8.2.4	Results	153
8.2.5	Discussion	158
8.2.6	Acknowledgments	165

8.1 Avant-propos, présentation des principaux résultats

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de l'étude de l'adsorption de nickel sur δ -MnO₂. Cette étude fait l'objet d'un article scientifique intitulé « Crystal structure of nickel-sorbed synthetic vernadite : a powder X-ray diffraction study », dont les co-auteurs sont Bruno Lanson, Martine Lanson et Alain Manceau. Cet article a été soumis à publication dans le journal *Mineralogical Magazine* le 13 octobre 2008. Les principales conclusions tirées de cette étude sont résumées ci-dessous et précèdent l'article. Dans un souci de cohérence, les résultats sont mis en forme selon le format de ce mémoire, mais le texte et les figures sont ceux et celles soumis(es) à publication.

Nous nous sommes intéressés aux mécanismes d'adsorption du nickel sur deux séries d'échantillons de δ -MnO₂, une équilibrée à pH 5 et l'autre à pH 7. Les deux séries ont été mises en solution dans des milieux contenant des ratios Ni/Mn de 0,2%, 0,8%, 4% et 12%. La caractérisation structurale s'est faite uniquement par simulation de la diffraction des rayons X sur poudre, car les données EXAFS au seuil K du nickel ont déjà été publiées par Manceau *et al.* (2007b). La dénomination employée par la suite sera NidBiX-Y, où X représente le ratio Ni/Mn mesuré (%) et Y le pH d'équilibre.

Les diffractogrammes des échantillons sont présentés dans la Fig. 8.1

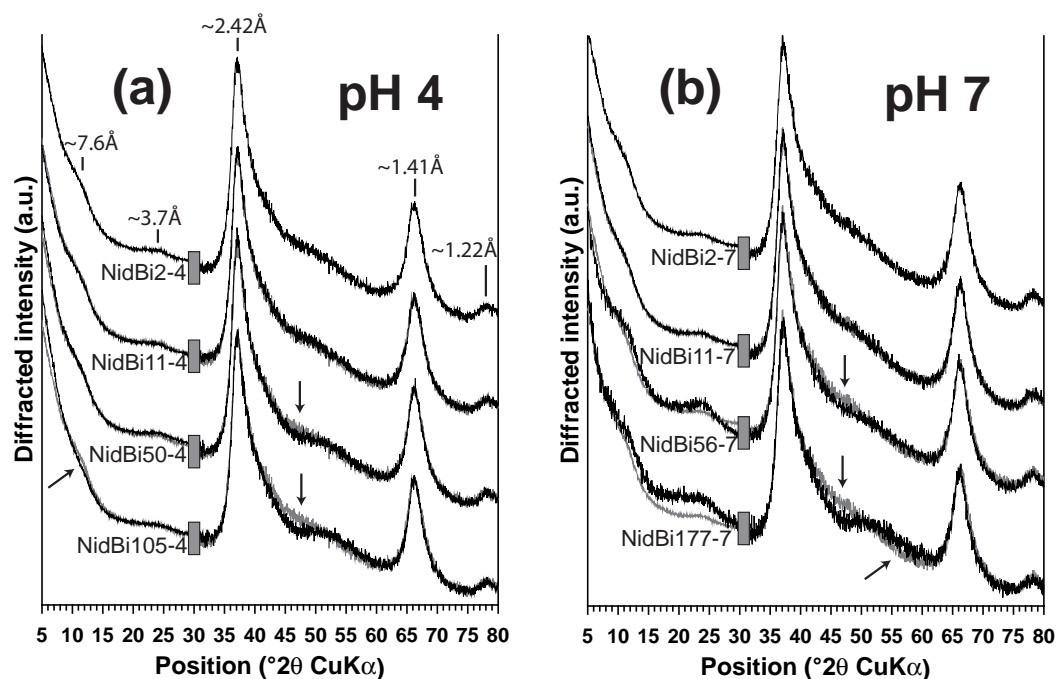


Fig. 8.1 – Diffractogrammes des échantillons équilibrés à pH 5 (a) et pH 7 (b). Les positions des principaux pics ne sont portés que sur la la figure (a) car identiques dans la figure (b). Pour chaque série, le diffractogramme de l'échantillon au plus faible taux de couverture (NidBi2-4 et NidBi2-7) est tracé en gris afin de mettre en évidence les variations de modulation avec l'augmentation du taux de couverture. Cette évolution est pointée avec des flèches. Intensité mutlipliée d'un facteur 5 dans la zone grand angle (30-80 ° 2θCuKα), sauf NidBi56-7 et NidBi177-7 ($\times 1,67$).

Les diffractogrammes NidBi2-4 et NidBi11-4 sont statistiquement identiques, tout comme NidBi2-7 et NidBi11-7, et seuls les échantillons aux plus faibles taux de couverture ont donc été étudiés, la diffraction des rayons X n'étant pas sensible à l'évolution de la structure lorsque le taux de couverture en nickel augmente de $\sim 0,2\%$ à $\sim 1\%$ Ni/Mn .

Les données chimiques (ratios Na/Mn et degré d'oxydation moyen du manganèse), puis la modélisation des diffractogrammes nous ont permis de montrer que la structure de NidBi2-4 était très proche de celle de MndBi4 ($\delta\text{-MnO}_2$ équilibré à pH 4).

NidBi2-4 possède en effet un feuillet contenant 18% de sites vacants et $\sim 9\%$ de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$. La charge induite est compensée par 14% de manganèse interfoliaire adsorbé à l'aplomb de ces lacunes en position TC, ainsi que par du sodium (18% Na/Mn) adsorbé en sphère externe au milieu de l'interfoliaire, dans une position cohérente avec le reste de manuscrit. Du $^{\text{TE}}\text{Mn}$ est présent en faibles quantités au dessus des cavités tridentates (3%).

L'augmentation du taux de couverture en nickel se fait principalement par adsorption de ce métal à l'aplomb de lacunes foliaires, majoritairement aux dépens du sodium, le manganèse interfoliaire restant fortement lié au feuillet.

NidBi2-7 est proche de MndBi7. Son feuillet contient 18% de sites vacants, qui sont recouverts par 10% de $^{\text{TC}}\text{Mn}$. Le reste de la compensation de charge est assuré par 5% de $^{\text{TE}}\text{Mn}$ et du sodium (26% Na/Mn).

En revanche, le taux de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ est plus faible dans NidBi2-7 que dans MndBi7 (4%). Cette différence pourrait être liée au fait que ces deux échantillons sont issues de deux synthèses différentes, ce qui pourrait illustrer la sensibilité de ces composés aux conditions de synthèse.

Dans cette série, l'augmentation de la charge en nickel se fait là encore par adsorption en site $^{\text{TC}}\text{Ni}$ et par remplacement du sodium, mais aussi par remplacement du $^{\text{TC}}\text{Mn}$, qui n'est pas retenu aussi fortement que dans NidBi2-4.

Cet effet a été attribué à la plus grande proportion de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ dans NidBi2-4, qui pourrait contribuer à immobiliser le $^{\text{TC}}\text{Mn}$ en créant des sous-saturations fortes de certains oxygènes de bordure de lacune, coordonnés à seulement deux oxygènes du feuillet, dont un Mn^{4+} et un Mn^{3+} .

Dans les deux séries, l'augmentation de la charge en nickel est accompagnée par une diminution de la taille moyenne des cristaux à la fois dans le plan **a-b** et selon **c***, qui a été attribuée à un effet de dissolution partielle des cristaux lors des étapes d'équilibrage.

8.2 Article : « Crystal structure of Ni-sorbed synthetic vernadite : A powder X-ray diffraction study »

8.2.1 Abstract

Vernadite is a nanocrystalline turbostratic phyllosilicate ubiquitous in the environment and contains nickel in specific settings such as oceanic sediments. To improve our understanding of nickel retention in this mineral, two series of synthetic analogs to vernadite (δ -MnO₂) were prepared with Ni/Mn atomic ratios ranging from 0.002 to 0.106 at pH 4 and from 0.002 to 0.178 at pH 7, and their structure was characterised using X-ray diffraction (XRD). The δ -MnO₂ nano-crystals are essentially monolayers with domain dimensions of $\sim 10\text{\AA}$ perpendicular to the layer and of $\sim 55\text{\AA}$ in the layer plane. The layers contain $\sim 18\%$ vacant octahedral sites, regardless of the Ni content. At Ni/Mn ratios < 0.005 , the layer charge deficit is balanced by interlayer Mn, Na, and protons. At higher Ni/Mn ratios, Ni occupies the same site as Mn above and/or below layer vacancies together with sites along the borders of the MnO₂ layers, but the layer charge is balanced differently at the two pH values. At pH 4, Ni uptake is accompanied by a decrease in structural Na and protons, whereas Mn remains strongly bound to the layers. At pH 7 interlayer Mn is less strongly bound and partly replaced by Ni. The results indicate that current structure models available for δ -MnO₂ may underestimate the number of both the vacant layer sites and multivalent charge-compensating interlayer species.

8.2.2 Introduction

The phyllosilicate vernadite, like its synthetic analog δ -MnO₂ (McMurdie, 1944), is a nanosized and turbostratic variety of birnessite, that is a layered manganese oxide consisting of randomly stacked layers composed of MnO₆ octahedra (Bricker, 1965; Giovanoli, 1980). In the structure model presently available for δ -MnO₂ (Villalobos *et al.*, 2006), the nano-sized layers contain only Mn⁴⁺ cations and vacant octahedral sites (6%), whose charge is compensated for by interlayer Na⁺ (Na_{0.24}(H₂O)_{0.72}[Mn_{0.94}⁴⁺,vac_{0.06}]O₂). Vernadite likely forms, at least in part, from the biologically-mediated oxidation of Mn^{II} (Tebo *et al.*, 2004). For example, different strains of fungi and bacteria have been shown to produce vernadite-like oxides (Mandernack *et al.*, 1995; Jurgensen *et al.*, 2004; Tebo *et al.*, 2004, 2005; Webb *et al.*, 2005b; Miyata *et al.*, 2006; Villalobos *et al.*, 2006). Their high metal sorption capacities result from the combination of small particle size, which induces a high number of border sites, and of vacant layer sites, which create a locally strong charge deficit.

As a result of this reactivity, vernadite controls nickel mobility in various environments. For example, positive correlations between nickel and vernadite-like minerals have been reported in ferromanganese nodules or crusts from the Pacific Ocean (Aplin et Cronan, 1985; Koschinsky et Halbach, 1995; Lei et Boström, 1995; Koschinsky et Hein, 2003)

and from Lake Baikal (Manceau *et al.*, 2007a). A similar correlation between Mn and Ni contents has been observed in vernadite- and birnessite-rich ferromanganese nodules from the Indian Ocean (Exon *et al.*, 2002) and the Kara Sea (Bogdanov *et al.*, 1995). Similarly, in manganese coatings deposited on water-processing filtration sands nickel is essentially bound to vernadite (Manceau *et al.*, 2007b). Understanding the reactivity of vernadite against nickel and the stability of Ni-complexes requires gaining insights into the metal-mineral interactions occurring at the atomic scale. The ability of usual diffraction methods, such as the Rietveld method, is however impaired by the minute size and extreme stacking disorder of these compounds.

This article reports structure models for Ni-sorbed δ -MnO₂ using X-ray diffraction (XRD), and chemical data. The hk scattering bands and $00l$ reflections were simulated by a trial-and-error procedure (Drits et Tchoubar, 1990; Plancon, 2002) so as to determine respectively the layer, and interlayer, crystal structure and the mean number of stacked layers. The same modelling approach was applied previously on synthetic and natural phyllomanganates differing in chemical composition and density of structural defects (Chukhrov *et al.*, 1985; Lanson *et al.*, 2000, 2002a,b, 2008; Gaillot *et al.*, 2003, 2005, 2007; Villalobos *et al.*, 2006). The validity of the structure models was assessed from the comparison with Ni K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data and from bond valence calculations. Finally, structural mechanisms for the sorption of Ni onto δ -MnO₂ crystals are proposed from the integration of all results.

8.2.3 Experimental methods

Synthesis of δ -MnO₂ and Ni sorption protocol

The sample preparation was described previously (Manceau *et al.*, 2007b). Briefly, suspensions of Na-rich δ -MnO₂ were prepared following the protocol of (Villalobos *et al.*, 2003), kept hydrated for several days, and then equilibrated at pH 4 or pH 7 and enriched in Ni at constant pH by the slow (1.0 mL/min) dropwise addition of a 5×10^{-4} mol/L Ni(NO₃)₂ solution. After 12 h of equilibration, the suspensions were filtered, rinsed with a few mL of deionized water, and freeze-dried. The samples are named as in the previous study (Table 8.1).

Chemical analysis

The mean oxidation degree of manganese was determined by potentiometric titration using Mohr salt [(NH₄)₂Fe(SO₄)] and Na₄P₂O₇ (Lingane et Karplus, 1946; Vetter et Jaeger, 1966). Three measurements were made on each sample, and a reference was measured after each sample to ensure the absence of bias due to titrant ageing. Total Mn, Ni and Na contents were determined with a Perkin-Elmer Optima 3000 ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission spectrometer*) on aliquots of solutions prepared from ~5 mg powder digested in ~15 mL NH₃OHCl (0.7 mol/L, pH 1.9) for 1 minute. Results

are reported in Table 8.1.

Sample	Na/Mn (%)	Ni/Mn (%)	Mn Ox.	Layer Mn ³⁺ (%)
NidBi2-4	18.39±0.30	0.23±0.23	3.74±0.05	0.09
NidBi11-4	16.99±0.27	1.07±0.23	3.73±0.05	N.D.
NidBi50-4	10.90±0.05	4.97±0.04	3.75±0.03	0.08
NidBi105-4	5.57±0.15	10.57±0.15	3.77±0.03	0.07
NidBi2-7	26.53±0.19	0.25±0.14	3.80±0.05	0.04
NidBi11-7	26.80±0.40	1.07±0.24	3.80±0.04	N.D.
NidBi56-7	20.87±0.22	5.66±0.15	3.85±0.03	0.01
NidBi177-7	7.61±0.22	17.78±0.21	3.94±0.02	0.00

Note : Mn Ox. stands for "oxidation degree". Layer Mn³⁺ is calculated from the average oxidation degree of Mn and from the number of interlayer Mn (Table 8.3), which are assumed to be trivalent. Uncertainties on the mean values are calculated as the mean of standard errors (Webster, 2001). Sample names as in Manceau *et al.* (2007b).

Tab. 8.1 – Chemical composition (atomic ratios) of Ni-sorbed δ -MnO₂ samples

X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded over the 5-80° 2 θ angular range (17.64Å – 1.20Å) with a 0.04° 2 θ angular step and 40 seconds counting time per step, using a D5000 diffractometer equipped with a SolX solid-state detector from Baltic Scientific Instruments and CuK α radiation. Simulations were performed successively on the high- (30-80° 2 θ CuK α) and low-angle (5-30° 2 θ CuK α) regions of the diffractograms. The high-angle region is dominated by the scattering from two-dimensional hk bands, hkl reflections being unresolved owing to the random layer stacking. The in-plane unit-cell parameters (**a** and **b**) were determined from the position of the band at ~1.41Å (31,02 band using a C-centered unit-cell, in which **a** and **b** axes are orthogonal), which is little affected by other structural parameters. The unit-cell parameters relative to the layer stacking (**c** parameter, and α and β angles) or the space group were not determined because of the turbostratic stacking which leads to the lack of any 3D periodicity. Despite the intrinsic structural disorder, atomic coordinates and site occupancies for layer (Mn) and interlayer (Na, Ni, Mn) cations were however obtained from the simulation of the 11,20 band (at ~2.42Å), because its profile is strongly modulated by the crystal structure factor (Villalobos *et al.*, 2006; Drits *et al.*, 2007; Lanson *et al.*, 2008). The size of the coherent scattering domains (CSDs), which are supposed to have a disk-like shape in the **a-b** plane, also was derived from the modelling of the 11,20 band profile. The low-angle region, which contains 00 l reflections, was used to verify the lamellar character of the samples and to calculate the size of the CSDs along the **c*** direction (i.e. the mean number of layers stacked coherently) and the $d(001)$ basal distance. Atomic positions and occupancies were constrained to be identical for the simulation of the two sets of

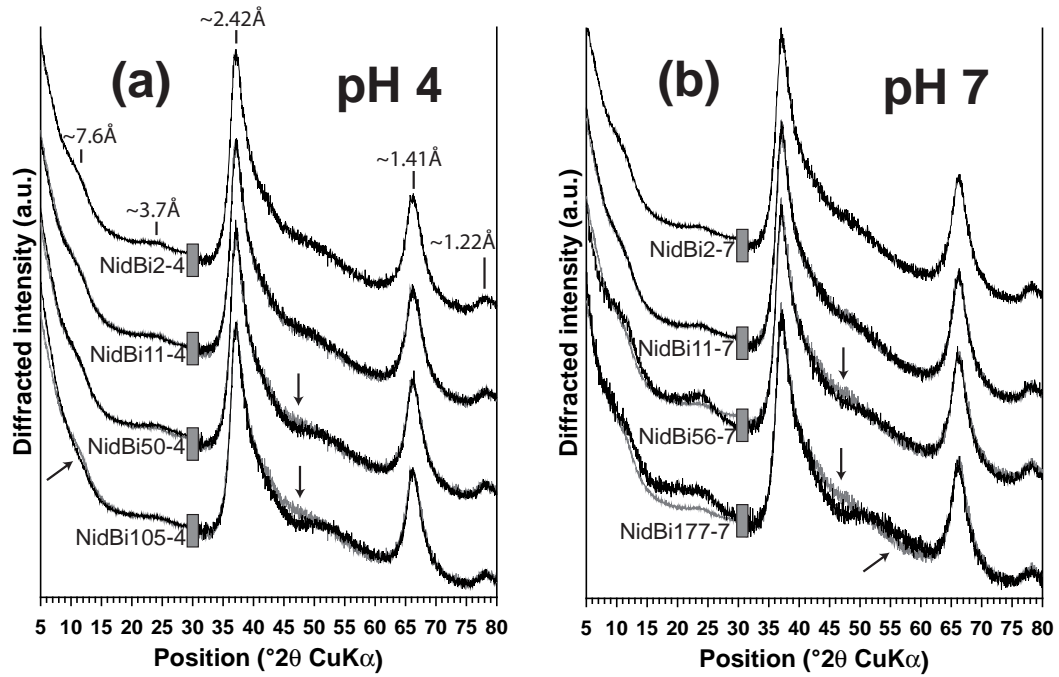


Fig. 8.2 – XRD patterns of Ni-sorbed δ -MnO₂ samples. (a) pH 4 samples. (b) pH 7 samples. When present, the gray bar indicates a 5× scale factor for the high-angle region except for samples NidBi56-7 and NidBi177-7 (1.67× scale factor). For each pH series, the sample with the lowest Ni/Mn ratio is systematically shown as a light gray trace to emphasize the modification of XRD traces with Ni content (arrows).

reflections.

The background was supposed to decrease linearly over the two angular ranges. The quality of fit was evaluated with the R_{wp} and GoF (Goodness of fit = R_{wp}^2/R_{exp}^2) parameters (Attfield *et al.*, 1988; Howard et Preston, 1989). The uncertainty on the different structure parameters could not be determined quantitatively because the trial-and-error approach, required by the turbostratic nature of the samples investigated, does not allow the calculation of a covariance matrix. However, the uncertainty on interlayer cation site occupancy can be estimated to $\pm 1\%$ from the comparison of experimental and calculated XRD patterns (Manceau *et al.*, 1997). Further qualitative assessment of uncertainties is provided by Villalobos *et al.* (2006) and Lanson *et al.* (2008) using sensitivity tests.

8.2.4 Results

Qualitative description of XRD profiles

The diffractograms of Ni-sorbed δ -MnO₂ are typical of turbostratic birnessite-like crystals (Fig. 8.2 – Drits *et al.*, 1997; Villalobos *et al.*, 2006).

The peaks at $\sim 7.6\text{\AA}$ and $\sim 3.7\text{\AA}$ are from basal reflections 001 and 002, although they do not form a strictly rational series. The broad and asymmetric scattering maxima at $\sim 2.42\text{\AA}$, $\sim 1.41\text{\AA}$ and $\sim 1.22\text{\AA}$ are indexed as 11,20, 31,02 and 22,40 bands, respectively, using a C-centred unit cell (Drits *et al.*, 1997, 2007; Webb *et al.*, 2005b; Villalobos *et al.*,

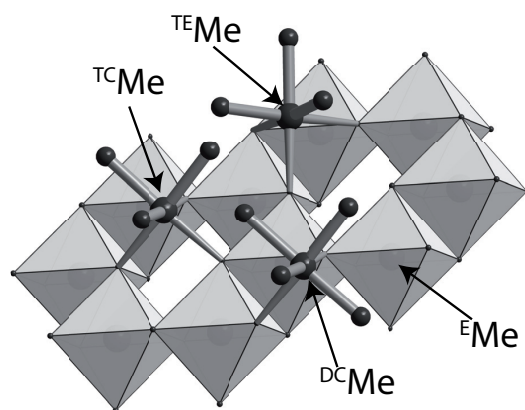


Fig. 8.3 – Schematic representation of layer and interlayer sites reported in the literature for metal cations (including Mn) in δ -MnO₂. TC, DC and TE labels refer respectively to triple-corner sharing, double-corner sharing and triple-edge sharing sites. E label refers to layer sites.

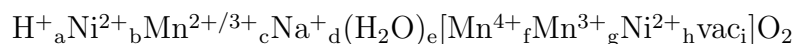
2006; Lanson *et al.*, 2008). For all samples, the d -spacings of the 11,20 and 31,02 bands are in a ratio (~ 1.72) close to $\sqrt{3}$, indicative of a hexagonal layer symmetry. The symmetry of the 31,02 band profile also supports a layer unit cell that is hexagonal. If the layer unit cell were orthogonal this band would split into separate 31 and 02 bands and appear asymmetric (Drits *et al.*, 2007; Lanson *et al.*, 2008).

At first glance, all XRD patterns look similar, with the systematic presence of poorly defined $00l$ reflections in the low-angle region, and of hk bands exhibiting similar relative intensities in the high-angle one. Upon closer examination, it appears however that only NidBi2-4 and NidBi11-4, and NidBi2-7 and NidBi11-7, are statistically indistinguishable (Fig. 8.2). Therefore, in the following NidBi11-4 and NidBi11-7 are omitted. The $00l$ reflections are more intense at pH 7 than pH 4, and decrease with increasing Ni content for the pH 4 series. The broad hump at $50\text{--}55^\circ 2\theta$ becomes more pronounced as the Ni content increases in the two pH series (Fig. 8.2).

As shown by Drits *et al.* (2007), the modulations of the 11,20 band can be interpreted in structural terms. Specifically, XRD data resemble computations performed assuming hexagonal layer symmetry and $\sim 17\%$ vacant layer sites capped by interlayer Mn^{2+/3+} in triple-corner sharing position (TC linkage, Fig. 8.3 - Manceau *et al.*, 2002). The above described "hump" is indeed characteristic of a high number ($>10\%$) of layer vacancies capped by "heavy" cations (Figs. 13a, b in Drits *et al.*, 2007). Furthermore, interlayer cations capping the vacant layer sites are located mainly in TC rather than TE (triple edge sharing, that is above tridentate cavities – Fig. 8.3) position (see Fig. 13c in Drits *et al.*, 2007). We can thus hypothesize as a starting model, that all Ni-sorbed δ -MnO₂ samples are turbostratic phyllomanganates, whose layers have a hexagonal symmetry and bear significant amount of vacancies ($>10\%$) capped mainly by "heavy" interlayer species (Mn or Ni) in TC coordination.

Combining this tentative structure model and the chemical data reported in Table 8.1, the following structural formula can be proposed :

8.2. ARTICLE : « CRYSTAL STRUCTURE OF NI-SORBED SYNTHETIC VERNADITE : A POWDER X-RAY DIFFRACTION STUDY »



where species between square brackets are located within the octahedral layer (vac stands for vacant layer sites) and those to the left of the brackets are interlayer species. The number of adjustable variables can be substantially reduced by physical and chemical constraints. First, the analysis of EXAFS data recorded at the Ni K-edge has shown that Ni is overwhelmingly located above and/or below vacant layer sites, whatever the Ni/Mn ratio (above 1%) and the equilibration pH (Manceau *et al.*, 2007b). As a consequence, the h parameter is systematically null as XRD is hardly sensitive to site occupancies lower than 1%, especially as Mn and Ni have similar scattering factors, and Ni cations are octahedrally coordinated mostly in TC positions, with $\langle(\text{Ni-O})\rangle \approx 2.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$ (Manceau *et al.*, 2007b). Interlayer Mn cations are octahedrally coordinated as consistently reported in similar structures (Chukhrov *et al.*, 1985; Silvester *et al.*, 1997; Villalobos *et al.*, 2006; Lanson *et al.*, 2008). In the simulations, sodium was coordinated to three water molecules as reported previously (Post et Veblen, 1990; Villalobos *et al.*, 2006). Finally, relative amounts of Mn^{4+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , and Na^+ were constrained using the available chemical information, and protons were eventually introduced to ensure the electro-neutrality of the structure. Parameters adjusted during the fitting process were thus restricted to the distribution of Mn^{3+} cations between layer and interlayer sites, the numbers of interlayer Na^+ and Ni^{2+} cations, the position of interlayer Na^+ and of associated H_2O molecules, and the coordinates of interlayer Mn, Ni, and associated H_2O molecules along the c^* axis.

Simulation of the high-angle (30-80 ° 2θ) region

In a first attempt, atomic coordinates were assumed to be identical for all samples, as the synthesis and sorption procedures were analogous, and only site occupancies were adjusted, together with unit-cell parameters and CSD sizes. Once the main features of all XRD patterns were satisfactorily reproduced, structure models were adjusted individually, but the fit to the data could not be improved significantly. Atomic positions are thus identical for all samples which differ only by their respective unit-cell parameters, CSD sizes, and their contents of the various interlayer species (Table 8.2, Table 8.3). The best fits to the XRD data are plotted in Fig. 8.4. The consistency of proposed models was assessed from by calculating the valence of all atoms in the structure (Table 8.4 - Brown, 1996), which is an efficient way to constrain the model (Gaillot *et al.*, 2003).

The crystals are systematically nanosized (5.0-5.6 nm in diameter in the layer plane). Building layers contain a significant amount (16-18.5%) of vacant sites, which are capped by octahedrally coordinated Mn^{3+} and/or Ni^{2+} , on one or the two sides depending on the Ni/Mn loading and on the equilibration pH. Na^+ and H^+ compensate for the remainder of the negative layer charge. With increasing Ni loading, the number of Ni complexes increases at the expense of Na^+ and/or interlayer Mn, depending on the pH series. At pH 4, Ni preferentially replaces Na^+ , the number of TCMn remaining constant within error, whereas Ni replaces both Na^+ , $^{\text{TC}}\text{Mn}$, and $^{\text{TE}}\text{Mn}$ at pH 7.

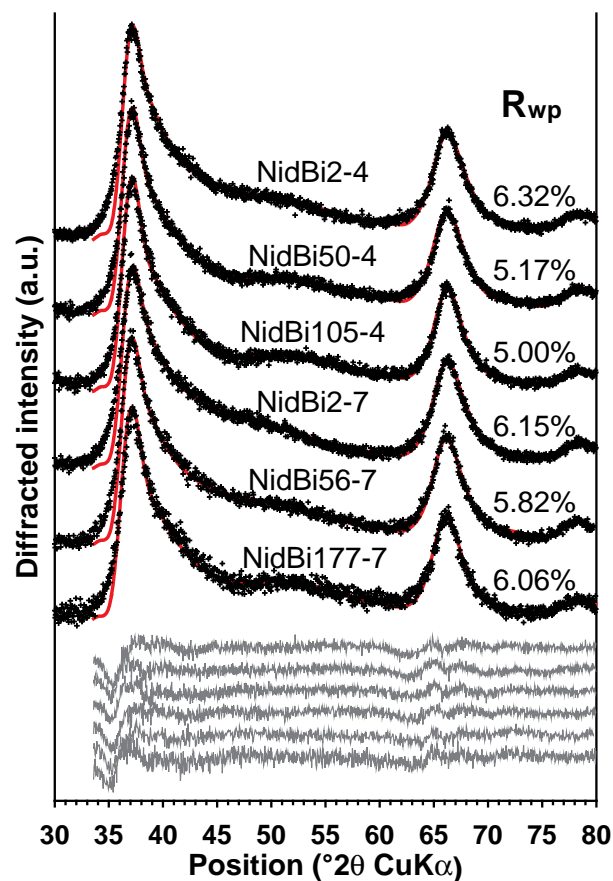


Fig. 8.4 – Simulations of the 11,20, 31,02 and 22,40 X-ray scattering bands (C-centred layer cell) for Ni-sorbed δ -MnO₂ samples. Black crosses are experimental data, solid lines are calculated profiles, and solid gray lines are difference plots. Structural parameters used for the simulations are listed in Table 8.2 and Table 8.3.

Interlayer Mn³⁺ and Ni²⁺ are octahedrally coordinated and located either in TC or in TE sites. Sodium is located in the interlayer mid-plane coordinated to three water molecules at 2.30Å, 2.89Å and 2.95Å (Fig. 8.5). The short distance is shorter than commonly observed (*i.e.* ~2.45Å - Angeli *et al.*, 2000) but has already been reported in the literature (Brown, 1977). The first coordination sphere of Na⁺ is limited to ~3.0Å, consistent with theoretical studies (Delville, 1992). However, the sum of bond valence with H₂O molecules (O6) and layer oxygen (O1) is not sufficient to fully compensate the Na⁺ charge (Table 8.4), as discussed in the following section. The position of H₂O molecules coordinated to interlayer Na⁺ allows for the formation of strong H-bonds with layer oxygen atoms (O_{layer}), with $d(\text{H}_2\text{O}-\text{O}_{\text{layer}}) = 2.71\text{\AA}$.

So as to match the measured mean Mn oxidation degree, Mn³⁺ cations have to be included in the octahedral layers, but the number of ^EMn³⁺ remains limited, peaking at ~9% of layer octahedra for sample NidBi2-4 (Table 8.1). This low number is consistent with the observed hexagonal layer symmetry (Gaillot *et al.*, 2005, 2007; Manceau *et al.*, 2005). Low values determined in the present study for in-plane unit-cell parameters ($2.836\text{\AA} < \mathbf{b} < 2.840\text{\AA}$) are similar to those reported previously for δ -MnO₂ (Villalobos *et al.*, 2006). In the present study the sensitivity to this parameter was assessed specifically for sample

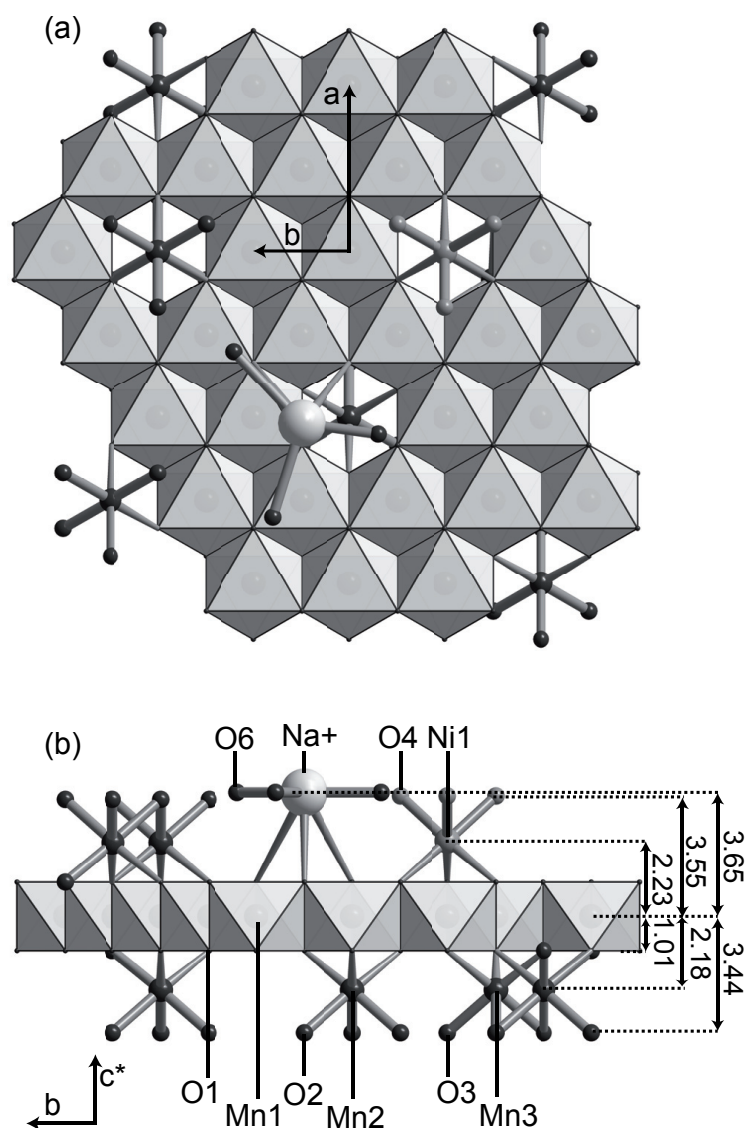


Fig. 8.5 – Structure model of Ni-sorbed δ -MnO₂. (a) Projection on the *a-b* plane. (b) Projection on the *b-c** plane. Shaded octahedra represent layer Mn and its coordination sphere. Bonds between interlayer species and the oxygen atoms from their coordination spheres are shown as "ball-and-stick". The coordinates of the different species along the *c** axis are given in Å.

	NidBi 2-4	NidBi 50-4	NidBi 105-4	NidBi 2-7	NidBi 56-7	NidBi 177-7
a (Å)	4.916	4.912	4.910	4.917	4.919	4.917
b (Å)	2.838	2.836	2.835	2.839	2.840	2.839
<i>d</i> (001) (Å)	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
Average CSD along c* (Å)	11.0	10.2	9.5	12.4	15.3	11.0
CSD in the a - b plane (Å) ^a	56	54	54	54	54	50
R _{wp} (%) ^b	5.72- 6.32	4.12- 5.17	4.97- 5.00	8.74- 6.15	5.22- 5.82	5.21- 6.06
GoF (%) ^b	6.49- 4.53	3.57- 3.32	5.41- 3.33	15.40- 4.45	8.42- 6.52	5.41- 4.17

^a Diameter of the disk-like coherent scattering domains. ^b First and second values are calculated over the low- and high-angle regions, respectively.

Tab. 8.2 – Crystal data for Ni-sorbed δ -MnO₂ samples.

NidBi106-4 from the calculation of R_{wp} as a function of the **b** parameter (**a** = $\sqrt{3} \times \mathbf{b}$ – Fig. 8.6). From this systematic approach, the estimated error on the **b** parameter is $\pm 0.001 \text{ \AA}$.

Simulation of the low-angle ($5\text{-}30^\circ 2\theta$) region The position, amplitude, and breadth of the two 00*l* reflections present over this low-angle region were simulated using the out-of-plane *d*(001) parameter and the CSD size along the **c*** axis as the sole adjustable parameters. As discussed by Lanson *et al.* (2008), the non-rationality of the two reflections and their low amplitude is consistent with a lamellar structure with very small CSD sizes. Experimental data was satisfactorily fitted over the low-angle region (Fig. 8.7) using the optimal structure model and 1.3-2.1 layers as the mean CSD size, the median number of layers in crystallites being systematically 1.00 (except for NidBi56-7 with 1.25 layers). Most crystals thus consist of isolated layers. When crystallites are composed of two or more layers, their stacking is random (turbostratic stacking) as no significant modulations are visible on *hk* bands (see Lanson *et al.*, 2008, for a discussion). The *d*(001) basal distance determined (7.3 Å) is slightly higher than usually reported for both ordered and disordered birnessites (7.2 Å). This increased basal distance is consistent with the weak bonding between adjacent layers evidenced by the small CSD sizes.

8.2.5 Discussion

Composition of the interlayer

Except for the Na position, all atomic positions determined in the present study are consistent with those previously determined for metal-sorbed birnessite-like compounds, either well or poorly crystallised (Manceau *et al.*, 1997, 2002; Lanson *et al.*, 2002b, 2008; Villalobos *et al.*, 2006). The position determined for Na⁺ in the present study [(-0.525,

Atom	x ^a	y	z	ζ ^b	Occ. ^c Ni ₄ Bi ₂ -4	Occ. ^c Ni ₄ Bi ₅₀ - 4	Occ. ^c Ni ₄ Bi ₁₀₅ - 4	Occ. ^c Ni ₇ Bi ₂ -7	Occ. ^c Ni ₇ Bi ₅₆ - 7	Occ. ^c Ni ₇ Bi ₁₇₇ - 7
Mn _{layer} (Mn1)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.82	0.82	0.82	0.82	0.815	0.84
O _{Mn1} (O1)	0.333	0.000	0.139	1.015	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
T _C Mn (Mn2)	0.000	0.000	0.299	2.183	0.14	0.16	0.16	0.10	0.085	0.07
H ₂ O _{Mn2} (O2)	-0.333	0.000	0.472	3.446		0.42	0.48	0.48	0.30	0.255
T _E Mn (Mn3)	-0.333	0.000	0.299	2.183	0.03	0.00	0.00	0.05	0.04	0.00
H ₂ O _{Mn3} (O3)	0.000	0.000	0.472	3.446	0.09	0.00	0.00	0.15	0.12	0.00
T _C Ni (Ni1)	0.000	0.000	0.306	2.234	0.00	0.04	0.07	0.00	0.05	0.13
H ₂ O _{Ni1} (O4)	-0.333	0.000	0.486	3.548		0.00	0.12	0.21	0.00	0.15
T _E Ni (Ni2)	-0.333	0.000	0.315	2.300	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.02
H ₂ O _{Ni2} (O5)	0.000	0.000	0.486	3.548	0.00	0.06	0.06	0.00	0.00	0.06
Na _{interlayer} (Na) ^d	-0.525	0.000	0.500	3.650	0.18	0.06	0.06	0.24	0.18	0.06
ceH ₂ O _{Na+} (O6) ^e	0.200	0.000	0.500	3.650	0.54	0.18	0.18	0.72	0.54	0.18

^a Atomic coordinates x, y, z are expressed as fractions of the **a**, **b** and **d**(001) parameters, respectively. Positions are given in the (x, 0, z) form. Equivalent positions are (x + 1/2, 1/2, z), as the unit cell is C-centred. Additional equivalent positions are (-x, 0, -z). ^b Coordinates along the **c*** axis, ζ, are expressed in Å to emphasize the thickness of layer and interlayer polyhedra. ^c Occupancies are given per half formula unit as the sum of the occupancies for all equivalent positions. ^d Additional symmetry operations : (-x/2 - 1/2, 3x/2 + 1/2, z), and (-x/2 - 1/2, -3x/2 - 1/2, z). ^e Additional symmetry operations : (-x/2, 3x/2, z), and (-x/2, -3x/2, z). Unrefined Debye-Waller thermal factors (B) are equal to 0.5 for Mn_{layer}, 1.0 for O_{layer}, interlayer Mn and Ni, 1.5 for H₂O molecules bound to interlayer Mn and Ni, and 2.0 for other interlayer species (alkali cations and H₂O molecules).

Tab. 8.3 – Structural parameters of Ni-sorbed δ-MnO₂ samples derived from the simulation of XRD data.

	O1 ^a	O1 ^b	O1 ^c	O1 ^d	O2/O3	O4/O5	O6	Σ	Formal valence
Mn1	0.625 $\xrightarrow{\times 6}$ $\times 3 \downarrow$	0.625 $\times 2 \downarrow$	0.625 $\times 2 \downarrow$	0.625 $\times 2 \downarrow$				3.75	4
Mn2, Mn3		0.503 $\xrightarrow{\times 3}$			0.433 $\xrightarrow{\times 3}$			2.8	3
Ni1, Ni2			0.298- 0.352 ^e $\times 3 \rightarrow$			0.300- 0.317 ^e $\times 3 \rightarrow$		1.9	2
Na ⁺				0.091 $\times 2$ 0.012 \rightarrow			0.261 0.053 0.045 ^f	0.5	1
H ⁺				0.105 ^g	0.815 $\times 2 \downarrow$	0.815 $\times 2 \downarrow$	0.815 $\times 2 \downarrow$		
Σ	1.9	1.8	1.5-1.6 ^e	1.3-1.4 ^h	2.1	1.9	1.7-1.9 ^f		

Bond valences in valence unit (v.u.) were calculated using the Valence for Dos program (v. 2.0 -

http://www.ccp14.ac.uk/solution/bond_valence/index.html - Brown, 1996) and the parameters from Brese et O' Keffe (1991). ^a O1 coordinated to 3 Mn⁴⁺ in Mn1 (Table 8.3). ^b O1 coordinated to 2 Mn⁴⁺ in Mn1 and 1 Mn³⁺ in Mn2 or Mn3 (Table 8.3). ^c O1 coordinated to 2 Mn⁴⁺ in Mn1 and 1 Ni²⁺ in Ni1 or Ni2 (Table 8.3). ^d O1 coordinated to 2 Mn⁴⁺ in Mn1 (Table 8.3). ^e Depending on whether Ni is located in Ni1 or in Ni2. ^f Na⁺ is coordinated to 3 H₂O molecules at 2.30, 2.89, and 2.95 Å. ^g O6-H-O1 H-bond. ^h Depending on whether this O1 receives additional valence from Na⁺ or from H⁺ through H-bond.

Tab. 8.4 – Empirical bond valences calculated for Ni-sorbed δ -MnO₂ samples.

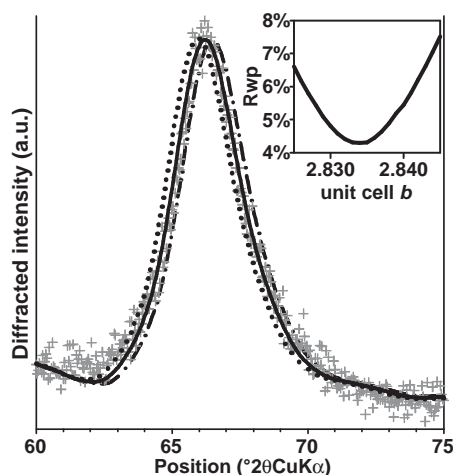


Fig. 8.6 – Simulations of the 31,02 X-ray scattering band (C-centred layer cell) for sample NidBi106-4. Gray crosses are experimental data, and lines are calculated profiles. The optimum fit to the data (solid line) was obtained with $b = 2.835\text{\AA}$ and $a = \sqrt{3} \times b$ (Table 8.2), significant positional discrepancies are observed for $b = 2.845\text{\AA}$ and $a = \sqrt{3} \times b$ (dashed line) and $b = 2.825\text{\AA}$ and $a = \sqrt{3} \times b$ (dotted-dashed line). The inset shows the evolution of the estimator of fit quality R_{wp} as a function of the unit-cell b parameter.

0, $1/2$) and equivalent positions] provides the cations with an environment similar to that commonly reported in Na-bearing disordered birnessite (Villalobos *et al.*, 2006; Lanson *et al.*, 2008) with $d(\text{Na-O}_{\text{layer}}) \approx 2.66\text{\AA}$. As described above, the rest of Na^+ coordination sphere consists of interlayer H_2O molecules, however failing to fully compensate the charge of this cation (Table 8.4). The nanocrystalline character of $\delta\text{-MnO}_2$ may account for the compensation of the remaining charge, as non-structural H_2O molecules hydrating the crystals may actually contribute to charge compensation. The charge of interlayer Na could also be neutralized partially by a O_{layer} atom from an adjacent layer for crystals composed of a few layers, but sample turbostraticity precludes the calculation of this possible bond valence.

The sensitivity of XRD patterns calculated for turbostratic birnessite to small variations of the site coordinates or occupancies has been discussed previously (Villalobos *et al.*, 2006; Drits *et al.*, 2007; Lanson *et al.*, 2008), and is not discussed further here to assess model robustness. The proposed structure model implies the replacement of interlayer Mn and Na cations by interlayer Ni (Table 8.3) with increasing Ni/Mn content. If based on XRD data only, this model could appear questionable as XRD is sensitive only to the distribution of electronic density but does not provide element-specific information. One could thus argue that XRD simulation demonstrates essentially an increase of the electronic density in TC sites with increasing Ni/Mn content, especially for the pH 7 series. This modification of the electron density distribution could possibly result from a limited adsorption of Ni assuming a constant number of interlayer Mn. Various constraints allow rejection of this alternative structure model. First, their contrasting z -coordinates allowed the differentiation of the two elements when present as interlayer species. Second,

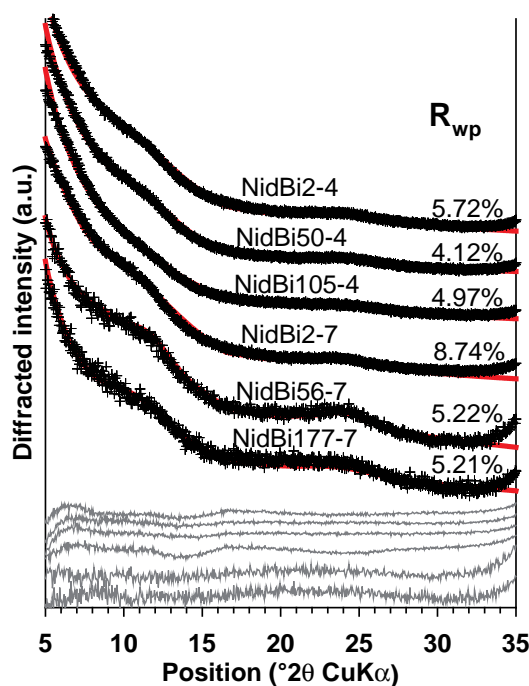


Fig. 8.7 – Simulations of the 001 and 002 diffraction lines for Ni-sorbed δ -MnO₂ samples. Patterns as Fig. 8.5. Structural parameters used for the simulations are listed in Table 8.2 and Table 8.3.

the mean oxidation degree of Mn increases with increasing Ni loading, showing that the number of Mn³⁺, which is dominantly present as an interlayer species, decreases with increasing Ni/Mn content. In addition, a Ni²⁺-for-Na⁺ exchange would lead to a strong excess of charge in the birnessite structure, whereas the Ni²⁺-for-Mn³⁺ exchange avoids this effect despite the increased number of interlayer cations in TC position. Finally, the measured evolution of the Ni/Mn ratio requires increasing the Ni content of the samples. The EXAFS analysis of these samples has shown that Ni was not present as a pure species (Manceau *et al.*, 2007b), that would most likely have been detected also by XRD. The hypothesis of Ni sorption on the edges of δ -MnO₂ crystals may also be rejected as this would lead to a significant increase of the CSD size of these crystals within the **a-b** plane. The sorption of 2 Ni octahedra on the edges of δ -MnO₂ crystals would increase indeed the CSD size by 20-25% (from 54 to 66 Å in diameter), which would be easily detected by XRD owing to the high sensitivity of calculated patterns to this parameter (Villalobos *et al.*, 2006). For sample NidBi105-4, such an increase of the CSD size would lead to R_{wp} and GoF values of 7.04% and 6.62, respectively, about twice higher than those of the optimal model (5.00%, and 3.33, respectively – Fig. 8.4). Such sorption would impact also the EXAFS signal, inconsistent with the data (Manceau *et al.*, 2007b).

The local environment of Ni can be constrained further from Ni-EXAFS results obtained on the same samples by Manceau *et al.* (2007b). According to these results, Ni sorbs predominantly as ^{TC}Ni and ^{DC}Ni complex at pH 4-7 and Ni/Mn ratios $>\approx 0.01$. At lower Ni/Mn ratios, Ni fills octahedral layer sites (^ENi - Fig. 8.3) in amounts that depend on the pH. Due to the limited contrast between Mn and Ni scattering factors, the fraction of

8.2. ARTICLE : « CRYSTAL STRUCTURE OF NI-SORBED SYNTHETIC VERNADITE : A POWDER X-RAY DIFFRACTION STUDY »

^ENi is too low (~ 0.01) to be detected by XRD. The XRD and EXAFS models are therefore consistent as the $^{\text{TC}}\text{Ni}$ and $^{\text{DC}}\text{Ni}$ sites are equivalent for XRD, the investigated solids being too disordered to allow the discrimination of small differences in atomic coordinates. Our results also agree with those reported by Peacock et Sherman (2007b) in their study of Ni sorption on synthetic hexagonal birnessite, a well crystallised phyllomanganate in which one sixth of the layer sites are vacant and capped by interlayer Mn^{3+} (Drits *et al.*, 1997; Silvester *et al.*, 1997; Lanson *et al.*, 2000). Peacock et Sherman (2007b) observed that $\sim 90\%$ of total Ni occupy TC sites. The apparent absence of $^{\text{DC}}\text{Ni}$ in their study is likely related to the larger lateral dimension of birnessite layers relative to $\delta\text{-MnO}_2$ as the proportion of border sites, and thus surface reactivity of phyllomanganates in general, tremendously decreases when layer size increases (Tournassat *et al.*, 2002; Villalobos *et al.*, 2005; Webb *et al.*, 2005b).

Sorption of metal cations in TE site has been seldom described (Lanson *et al.*, 2002b, 2008). Here, it is likely favoured by the combined effects of the high density of interlayer cations in TC position and the probable presence of some layer Mn^{3+} cations (Table 8.1). The occupancy of the two TC positions of the same vacancy induces electrostatic repulsion that can be minimised by moving one cation in TE position. In addition, the combined presence of Mn^{3+} cations and of vacant sites in the octahedral layers leads to a strong undersaturation of some O_{layer} atoms that is best compensated for by the presence of interlayer cations in both TC and TE sites (Lanson *et al.*, 2002b).

Ni sorption mechanism

Although similar structure models were obtained for the two $\delta\text{-MnO}_2$ series, the mechanism of Ni sorption likely differs at the two pHs, as attested macroscopically by the twofold increase in the evolution of the Mn mean oxidation degree with Ni loading at pH 7 (Fig. 8.8). At low Ni/Mn coverage the oxidation degree of Mn is lower in pH 4 samples (3.74 ± 0.05) than in pH 7 ones (3.80 ± 0.05), and the substitution of one $^{\text{TC}}\text{Ni}$ for one $^{\text{TC}}\text{Mn}$ leads mechanically to a slope only $\sim 10\%$ steeper for pH 7 samples as their numbers of vacant layer sites are similar. Additional factors should thus be invoked to account for the observed difference. Chemical data and XRD simulations suggest that at pH 4 Ni^{2+} replaces preferentially Na^+ and H^+ , Mn^{3+} being strongly bound to the octahedral layers, whereas Ni^{2+} is more readily exchanged for Mn^{3+} at pH 7. This contrasting behaviour could result from the higher number of Mn^{3+} cations in the octahedral layers of low pH samples. As discussed above, the coexistence within octahedral layers of vacant layer sites and of Mn^{3+} cations induces a strong undersaturation of O_{layer} atoms, and therefore favours the binding of high-charge interlayer cations such as Mn^{3+} .

Comparison to structure models previously reported for $\delta\text{-MnO}_2$

For a long time, the structure of $\delta\text{-MnO}_2$ has been controversial. This compound, now known to be analogous to vernadite and turbostratic birnessite, was first reported by

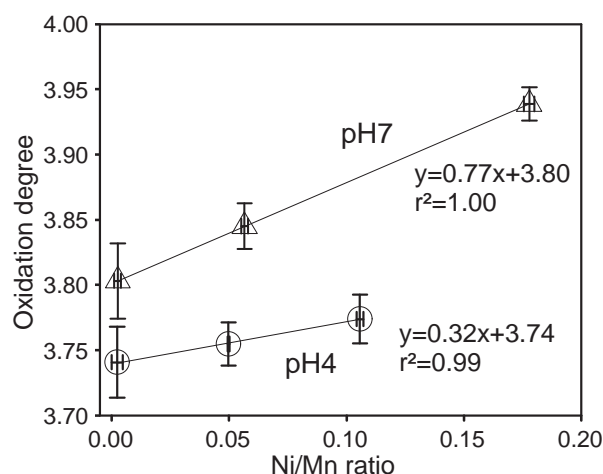


Fig. 8.8 – Average oxidation degree of Mn as a function of Ni/Mn ratio for Ni-sorbed $\delta\text{-MnO}_2$ samples (circles : pH 4, triangles : pH 7).

McMurdie (1944), and described as poorly crystalline cryptomelane (McMurdie, 1948), whereas Feitknecht (1945) hypothesized a lamellar structure similar to pyrochroïte. The structural analogy between $\delta\text{-MnO}_2$ and birnessite was suggested by Giovanoli (Giovanoli, 1969, 1980), and a structure model was proposed recently by Villalobos *et al.* (2006) using XRD and EXAFS spectroscopy. Despite the availability of structure models, and the demonstrated potential for structure characterization (Drits *et al.*, 2007), $\delta\text{-MnO}_2$ is however commonly referred to as "amorphous manganese oxide" or as "hydrous manganese oxide – HMO" (Xu et Yang, 2003; Boonfueng *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2007) without precision on important structural parameters such as the origin of the layer charge (vacant layer sites vs Mn^{3+} in the layers).

The structure model proposed here differs in three points from the model proposed by Villalobos *et al.* (2006). Previously, the structure was considered to contain only Mn^{4+} , because the average oxidation degree obtained by the oxalate and iodine titration methods was 4.02 ± 0.02 (see Villalobos *et al.*, 2003, for details). Here, a value of 3.80 ± 0.05 has been measured at pH 7 and low Ni content (NidBi2-7), suggesting the presence of Mn^{3+} or Mn^{2+} . The presence of Mn^{3+} both within the octahedral layer and as interlayer species at TC and TE sites is supported by chemical, bond valence, and XRD results. Although $\delta\text{-MnO}_2$ was equilibrated at pH 8 in the previous study, the 0.2 difference in Mn mean oxidation state is likely experimental because the oxalate and iodine methods are less accurate than the Mohr salt / sodium pyrophosphate method (Gaillot, 2002). This hypothesis was verified by re-measuring the original $\delta\text{-MnO}_2$ sample (pH 8) studied by Villalobos *et al.* (2006) with the latter titration method. A new value of 3.88 ± 0.03 was obtained, consistent with the 3.80 ± 0.05 value measured for NidBi2-7 taking into account the decrease in mean oxidation degree of manganese with decreasing pH observed here and for soil manganese oxides (Negra *et al.*, 2005). Note also that the new model yielded a better fit to XRD data (Rwp = 6.2% – GoF ~4.6) than the previous model (Rwp = 10.7% – GoF ~9.4). The second difference, which derives directly from the lower mean

oxidation degree of Mn, is the presence of Mn^{3+} in the interlayer. Multivalent cations in TC and TE sites are more efficient at compensating the charge deficit of most under-saturated O_{layer} atoms than Na^+ and H^+ only, as in the previous model. The presence of multivalent cations at TC positions is also consistent with other structural studies on $\delta\text{-MnO}_2$ and vernadite (Manceau *et al.*, 2007b; Peacock et Sherman, 2007b; Lanson *et al.*, 2008). Third, the revised model has 18% vacant layer sites, compared to 6% in the previous study. However, this value does not reflect the actual number of vacant sites in the layer when CSDs are small in the **a-b** plane (Webb *et al.*, 2005b). Here, with a CSD size of $\sim 55\text{\AA}$, compared to $\sim 120\text{\AA}$ previously, a large fraction of Ni atoms is sorbed on border sites as $^{\text{DC}}\text{Ni}$ complex when $\text{Ni}/\text{Mn} > 0.01$ (Fig. 8.3 – Manceau *et al.*, 2007b). Such complexes increase the number of layer vacancies seen by XRD because they have 2-3 nearest Mn neighbours instead of 6 for $^{\text{TC}}\text{Ni}$ on basal planes. Thus, the $\delta\text{-MnO}_2$ crystals have fewer layer vacancies than determined by XRD, because some of them are actually border sites. The interlayer composition of these vanishingly small crystals cannot be determined unambiguously by XRD only, and complementary information from other methods (e.g. chemical analysis, spectroscopic techniques) is therefore essential.

8.2.6 Acknowledgments

The authors are grateful to Alain Plançon for the unrestricted access to his XRD simulation program. Camille Daubord and Delphine Tisserand are thanked for assistance with sample preparation and chemical analyses, respectively.

Chapitre 9

H-R.M.O. : un analogue nanocristallin de la ranciéite ?

Sommaire

9.1	H-R.M.O. : un proche parent de la ranciéite ?	168
9.2	Structure de la ranciéite	169
9.3	Discussion et conclusions	172

9.1 H-R.M.O. : un proche parent de la ranciéite ?

Dans cette section, l'attention est portée sur un analogue synthétique nommé H-R.M.O. (« Ranciéite-type layered Manganese Oxide containing protons »), actuellement testé comme possible cathode pour les piles au lithium (Leroux *et al.*, 1995a,b, 2001; Leroux et Guyomard, 2006; Woo *et al.*, 2003). Le protocole de synthèse est disponible dans plusieurs de ces publications. Nous avons choisi de nous intéresser à cet analogue synthétique car son diffractogramme est très proche de celui de δ -MnO₂, comme visible sur la Fig. 9.1.

Il est important de noter que le diffractogramme obtenu lors de cette étude est très similaire à celui obtenu par Leroux *et al.* (1995a), ce qui indique que le produit étudié est similaire à celui des études précédentes.

Comme vu dans la première partie de ce manuscrit, connaître la structure des matériaux employés pour les études de piles permettrait de s'assurer de la cohérence des différentes études. Il est en effet possible que la variété observée dans l'efficacité de δ -MnO₂ comme cathode soit liée à des différences structurales, qui influent sur les mécanismes structuraux d'échange du lithium.

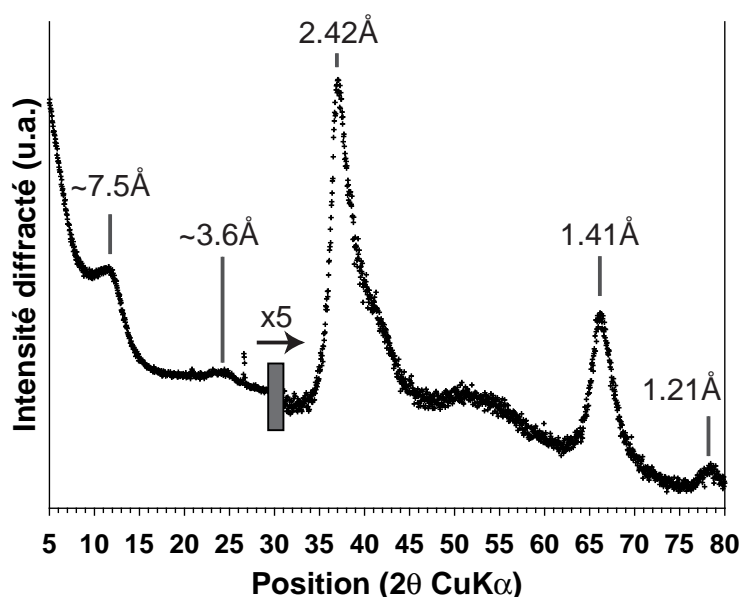


Fig. 9.1 – Diffractogramme de H-RMO synthétisé d'après le protocole de Leroux *et al.* (1995a). L'intensité est multipliée par 5 dans la région hauts angles ($30\text{--}80^\circ 2\theta \text{CuK}\alpha$).

La dénomination de H-R.M.O. adoptée par Leroux *et al.* (1995a) se base sur la description faite par Tsuji *et al.* (1992) de la structure d'un minéral supposé être de la ranciéite. Dans leur étude, Tsuji *et al.* (1992) synthétisèrent un analogue synthétique dont le diffractogramme présentait quatre pics à $7,42 \text{ \AA}$, $3,74 \text{ \AA}$, $2,46 \text{ \AA}$ et $1,42 \text{ \AA}$. Il comparèrent ces données avec des études de diffraction conduites sur des birnessites (Giovanoli *et al.*, 1970; Jones et Milne, 1956) et des ranciéites (Bardossy et Brindley, 1978; Richmond *et al.*, 1969). La Table 9.1 reproduit le récapitulatif fourni par Tsuji *et al.* (1992).

Ranciéite ?	Birnessite			Ranciéite	
Tsuji <i>et al.</i> (1992)	Giovanoli <i>et al.</i> (1970)	Jones et Milne (1956)	Bardossy et Brindley (1978)	Richmond <i>et al.</i> (1969)	
7,42	7,21	7,27	7,56	7,49	
3,74	3,61	3,60	3,77	3,74	
2,46	2,46	2,44	2,46	2,46	
	2,33		2,35	2,34	
	2,04		2,06	2,06	
	1,80		1,76	1,76	
1,42			1,42	1,43	

Tab. 9.1 – Tableau utilisé par Tsuji *et al.* (1992) afin de déterminer la nature du minéral synthétique utilisé dans leur étude. Position des maxima de diffraction en Å.

Comme on peut le voir, la distinction entre la birnessite et la ranciéite s'est faite sur la base de la position des raies 001 et 002, mais surtout par la présence d'un pic de diffraction à $\sim 1,42\text{\AA}$.

Or, comme vu durant tout ce manuscrit, la position des raies 001 et 002 n'est pas un indicateur fiable dans le cas de l'étude de nanoparticules de phyllomanganates, pour au moins deux raisons. La première est que la position varie légèrement suivant les échantillons, probablement du fait des faibles liaisons entre les feuillets. La deuxième est que lorsque le nombre de feuillets empilés est faible, la position des raies peut apparaître décalée sur le diffractogramme par rapport à la distance basale réelle.

L'absence apparente de pic de diffraction à $\sim 1,42\text{\AA}$ peut quant à elle être reliée à la moindre sensibilité des diffractogrammes employés dans les années 1970. À l'appui de cette hypothèse, on pourra noter que Tsuji *et al.* (1992) indiquent que ce pic est très peu intense dans les deux autres études traitant de la ranciéite (respectivement « *broad* » et « *very broad* » pour Richmond *et al.* (1969) et Bardossy et Brindley (1978)).

9.2 Structure de la ranciéite

Comme décrit précédemment (§ 1.3.2, page 23), la ranciéite est un minéral présentant de nombreux défauts cristallins, mais dont la composition chimique est relativement bien connue (par ex. Bardossy et Brindley, 1978; Barrese *et al.*, 1986; Richmond *et al.*, 1969) et dont la structure a pu être affinée par méthode Rietveld par Ertl *et al.* (2005) puis Post *et al.* (2008). Ce minéral est un phyllomanganate cristallisant dans le groupe d'espace $P\bar{3}$ et présentant une distance basale de $\sim 7,5\text{\AA}$. Son feuillet, qui comporte 9% de sites vacants, contient du Mn^{4+} comme seul cation. Le déficit de charge induit par la présence de sites vacants est compensé par du calcium positionné au milieu de l'interfoliaire. Sa structure peut donc paraître proche de celle de la birnessite calcique (CaBi, Drits *et al.*, 1998), mais elle s'en distingue par plusieurs points (Table 9.2).

CHAPITRE 9. H-R.M.O. : UN ANALOGUE NANOCRISTALLIN DE LA RANCIÉITE ?

	Ranciéite	CaBi
Groupe d'espace	$P\bar{3}$	Non indexé ¹
Distance basale	7,523Å	7,040-7,144Å
Formule	$\text{Ca}_{0,19}\text{K}_{0,01}(\text{Mn}_{0,91}^{+4}\square_{0,09})\text{O}_2 \cdot 0,63\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{0,11}(\text{Mn}_{30,22}^{+}\text{Mn}_{40,78}^{+})\text{O}_2$ $\text{Ca}_{0,08}(\text{Mn}_{30,17}^{+}\text{Mn}_{40,83}^{+})\text{O}_2$ ¹

¹Deux polytypes coexistent.

Tab. 9.2 – Comparaison entre la structure de la ranciéite (Ertl *et al.*, 2005; Post *et al.*, 2008) et de la birnessite calcique (Drits *et al.*, 1998)

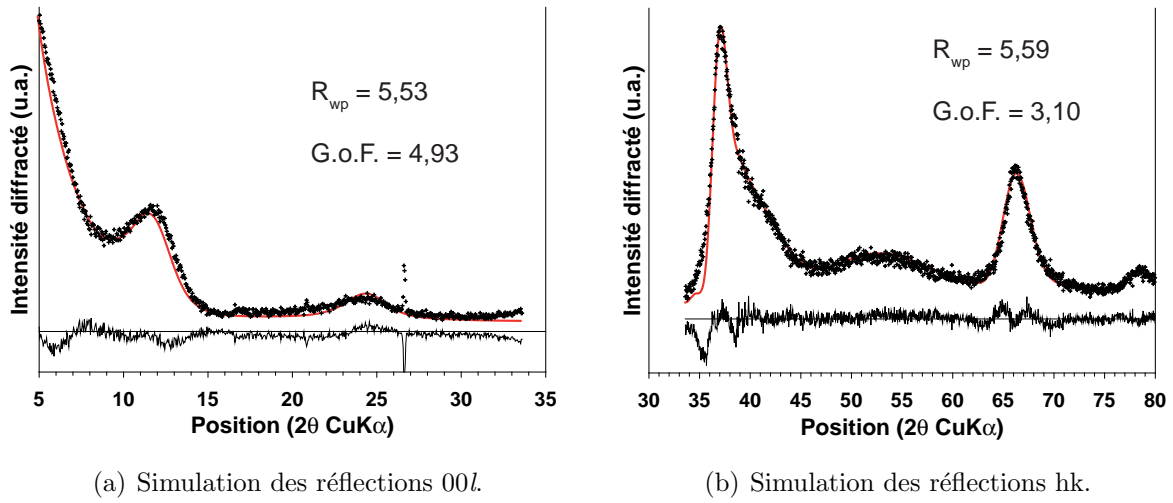
L'examen de la bibliographie montre que l'on peut distinguer la ranciéite et la birnessite calcique de par leurs compositions de feuillet (présence de Mn^{3+} organisé en rangées dans CaBi), d'interfoliaire (présence significative d'atomes adsorbés en sphère interne dans CaBi) et leurs modes d'empilement. En présence de variétés turbostratiques, le mode d'empilement ne sera plus un critère distinctif, mais il sera toujours possible de les distinguer par la composition de leur feuillet et de leur interfoliaire. En effet, pour être qualifié de ranciéite, un minéral turbostratique doit avoir un feuillet lacunaire, ne pas comporter de cations adsorbés en sphère interne et, idéalement, contenir du calcium au milieu de l'espace interfoliaire.

Les simulations ont été conduites sur l'ensemble du diffractogramme, en simulant tout d'abord les bandes de diffraction 11,20, 31,02 et 22,40 situées dans la région grands-angles ($30\text{-}80^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$) afin de déterminer la structure du cristal dans le plan **a-b**, puis en simulant les raies basales 001 et 002 dans la régions $5\text{-}30^\circ 2\theta\text{CuK}\alpha$. Comme pour le reste de ce travail, les natures, positions et taux d'occupations atomiques ont été déterminés sur les bandes de diffraction grands-angles et ont été contraintes identiques pour la simulation des raies basales, ce qui a permis de déterminer le nombre moyen de feuillets empilés de façon cohérente selon l'axe c^* , ainsi que la distance basale d_{001} .

Le résultat des simulations (profils calculés et paramètres de simulation sont résumés dans la Fig. 9.2).

Les résultats montrent donc que le minéral synthétique H-R.M.O. n'appartient clairement pas à la « famille » de la ranciéite. En effet, si le feuillet semblent bien comporter des lacunes, leur quantité ($\sim 24\%$) dépasse largement ce qui est attendu pour ce minéral (9%). De plus, H-R.M.O. contient des quantités significatives de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$. Finalement, le déficit de charge est compensé en partie par du $^{\text{TC}}\text{Mn}$, et non par une espèce adsorbée en sphère externe, conséquence de la présence de lacunes dans le feuillet.

La nature de la charge foliaire n'est donc pas uniquement la présence de sites foliaires vacants, comme dans la ranciéite, mais d'une combinaison de lacunes foliaires et de la présence de cations hétérovalents dans le feuillet.



a (Å)	b (Å)	c (Å)	Taille des crystallites dans le plan a-b (Å)	Nombre moyen de feuillets empilés	% Mn ³⁺ dans le feuillet
4,903	2,831	7,250	31	2,5	(11 ± 0,03)%

(c) Dimensions de la maille et taille moyenne des cristallites. La taille des cristallites dans le plan **a-b** ainsi que le pourcentage de Mn³⁺ dans le feuillet sont obtenus par la simulation de la bande 11,20. Le degré d'oxydation moyen du manganèse obtenu par titrage est de 3,61 ± 0,03

Atome	x	y	z	ζ (Å)	Occ.
Mn _{layer} (Mn1)	0	0	0	0	0,760
O _{Mn1} (O1)	0,333	0	0,139	1,01	1,00
^{TC} Mn (Mn2)	0	0	0,299	2,16	0,305
O _{Mn2} (O2)	-0,333	0	0,472	3,42	0,915
H ₂ O _{interlayer} (O3)	0,18	0	0,5	3,63	0,120

(d) Nature, position, et occupation de site des atomes de la maille élémentaire. Les coordonnées x, y et z sont exprimées en fraction de la maille. ζ représente la cote en z, en Å, de l'atome afin de mettre en valeur les dimensions de l'espace interfoliaire.

Fig. 9.2 – Simulation du diffractogramme de H-R.M.O et paramètres de simulation employés. Les croix noires (Fig. 9.2(a), Fig. 9.2(b)) correspondent aux points expérimentaux, les traits rouges aux simulations et les traits noirs au résidu de simulation.

9.3 Discussion et conclusions

Le produit nommé H-R.M.O. n'est donc pas une variation turbostratique de la ranciéite, dont il diffère principalement par une origine de charge foliaire différente.

H-R.M.O. appartient plutôt à la « famille » de $\delta\text{-MnO}_2$, mais cette étude pointe le flou qui règne autour de la dénomination « $\delta\text{-MnO}_2$ ». En effet, ce nom peut désigner tous les analogues synthétiques de phyllomanganates turbostratiques et de taille nanométrique. Il ne donne aucune indication spécifique sur la nature de la charge foliaire.

Or, la charge foliaire peut provenir soit de la présence de lacunes, soit de la présence de cations hétérovalents, soit d'une combinaison des deux, et va directement conditionner la réactivité de $\delta\text{-MnO}_2$, dont par exemple la capacité à adsorber des métaux multivalents. En effet, cette capacité est directement liée à la quantité de lacunes foliaires.

Au contraire, la présence de quantités significatives de cations hétérovalents dans le feuillet va induire des propriétés redox que n'aura pas une structure ne contenant que des lacunes foliaires.

Cette étude souligne que la simple comparaison de la position des bandes de diffraction n'est pas un critère permettant de s'assurer de la similarité des réactivités de deux produits. De même, l'étude qualitative d'un diffractogramme n'est pas suffisante pour avoir une idée précise de la réactivité d'un produit.

Nous avons montré ici que seule la détermination précise de la structure de $\delta\text{-MnO}_2$ permet de comprendre et d'anticiper la réactivité d'un échantillon de $\delta\text{-MnO}_2$, constatation similaire au cas de la birnessite, comme montré par Gaillot (2002).

Partant de ces constatations, il devient évident que la nomenclature actuelle concernant les phyllomanganates reliés à la birnessite mériterait d'être clarifiée. On pourrait imaginer de décrire l'ensemble de ces minéraux sous le nom de « birnessite », grande famille dans laquelle seraient définis deux pôles purs pour les feuillets, l'un dont l'origine de la charge proviendrait purement de la présence de Mn^{3+} , et l'autre dont l'origine de la charge proviendrait de la présence de lacunes.

L'ensemble des minéraux appartenant à cette « famille » pourraient ainsi être distingués par leur simple mode d'empilement et proportion de chacun des pôles purs. Cette classification permettrait de savoir clairement quelle est la réactivité attendue, et donc de faciliter l'inter-comparaison d'études.

Conclusions générales et perspectives

Dans le milieu naturel, les oxydes de manganèse, dont le phyllomanganate vernadite, jouent un rôle primordial dans le cycle géochimique des éléments. Ils jouent notamment le rôle de puits pour les éléments trace métalliques, et sont agents de la dégradation des composés organiques. Or, dans la plupart des cas, ces oxydes résultent de processus de cristallisation à basse température qui induisent des composés nanocristallins de structure défectueuse. Ces deux aspects sont directement responsables de la forte réactivité observée dans le milieu naturel et doivent donc être pris en compte dans les études visant à comprendre cette réactivité.

Principaux résultats de ce travail

Les récents développements méthodologiques ont montré que la caractérisation structurale de tels matériaux extrêmement désordonnés était désormais possible. Le but de cette thèse était donc de mettre à profit ces développements pour essayer de mieux comprendre la structure de la vernadite et de son analogue synthétique δ -MnO₂, en nous appuyant sur le travail de caractérisation des systèmes mieux ordonnés effectué durant la dernière décennie.

Nous avons ainsi pu montrer que le modèle de structure actuellement disponible dans la littérature pour δ -MnO₂, qui suppose la présence de 6% de lacunes dans un feuillet ne contenant que du Mn⁴⁺ sous-estime fortement la réactivité potentielle de cet analogue. En effet, le travail effectué ici indique que le taux de lacunes est nettement plus élevé (de l'ordre de 15%), et que le feuillet contient environ 10% de Mn³⁺. La présence de quantités significativement plus élevées de lacunes va augmenter les capacités potentielles d'adsorption de cations polyvalents, alors que la présence de Mn³⁺ dans le feuillet va créer un potentiel redox, mis en jeu par exemple lors de la dégradation des composés organiques.

La réactivité de ces composés est renforcée par leur taille typiquement nanométrique, qui engendre une grande surface d'échange avec le milieu en bordure de feuillet.

Nous avons également pu démontrer que la structure de $\delta\text{-MnO}_2$ subit des transformations importantes lors de son vieillissement. Avec le temps, le manganèse trivalent initialement présent dans le feuillet migre dans l'espace interfoliaire dans une position $^{\text{TC}}\text{Mn}$, accroissant ainsi le taux de lacunes foliaires et la réactivité de la structure.

Cependant, dans certains des échantillons, l'augmentation des quantités de $^{\text{TC}}\text{Mn}$ est telle qu'elle entraîne un partage des molécules d'eau appartenant aux sphères de coordination de $^{\text{TC}}\text{Mn}$ de deux feuillets successifs, ce qui pourrait limiter les échanges cationiques possibles, et donc diminuer la réactivité de $\delta\text{-MnO}_2$.

La structure de $\delta\text{-MnO}_2$ évolue également avec le pH, et nous avons pu démontrer que la réactivité potentielle reste importante quel que soit le pH, les feuillets des cristaux comportant des quantités significatives de lacunes et de Mn^{3+} sur l'ensemble de la gamme pH testée.

Nous avons ensuite déterminé les mécanismes structuraux d'immobilisation du zinc et du nickel à la surface de $\delta\text{-MnO}_2$.

Le nickel s'adsorbe à l'aplomb de lacunes foliaires en formant des complexes de sphère interne de coordination octaédrique. Son adsorption se fait à la fois aux dépens des espèces adsorbées en sphère externe (dans notre étude, du sodium) et des espèces adsorbées en sphère interne ($^{\text{TC}}\text{Mn}$ et, dans une moindre mesure, $^{\text{TE}}\text{Mn}$). L'espèce préférentiellement remplacée est fonction de la structure initiale du feuillet de $\delta\text{-MnO}_2$, et donc du pH.

Le zinc s'adsorbe selon le même mécanisme que le nickel. À faible taux de couverture, il adopte une coordination tétraédrique, puis progressivement une coordination octaédrique lorsque le taux de couverture augmente.

Finalement, l'étude d'espèces produites par oxydation de Mn^{2+} par des champignons des ordres hypocreales et pleosporales a montré que la structure de ces composés était très proche de celle des échantillons de $\delta\text{-MnO}_2$, ce qui indique que les résultats obtenus lors de l'étude de $\delta\text{-MnO}_2$ sont vraisemblablement transférables au milieu naturel.

Perspectives à courts et moyens termes

Calcul des diffractogrammes

Pour l'ensemble des diffractogrammes calculés dans ce mémoire, la fonction d'interférence selon **a** et **b** est approximée, ce qui induit un problème de calcul d'intensité au début de chaque bande de diffraction (Yang et Frindt, 1996). Lever cette approximation permettrait d'améliorer visuellement la qualité des simulations, et notamment à la liaison entre la zone petits et grands angles.

Notons que cette approximation ne remet pas en cause les résultats obtenus ici. En effet, seul le pied du côté petits angles des bandes de diffraction calculées est affecté, et cette

zone angulaire restreinte n'est pas modulée dans les diffractogrammes expérimentaux. Cet effet est illustré sur la Fig. 9.3.

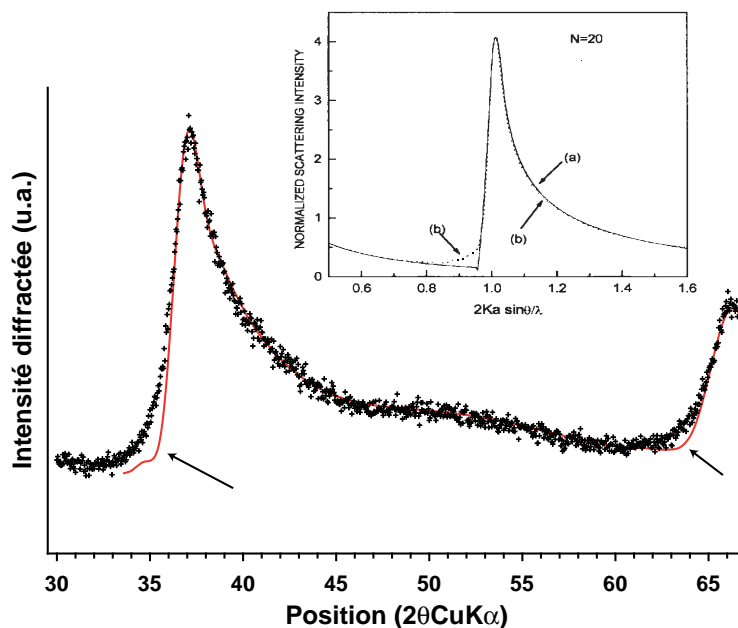


Fig. 9.3 – Illustration de l'effet de l'approximation de la fonction d'interférence sur les diffractogrammes de rayons X calculés. Le diffractogramme expérimental (choisi arbitrairement) est MndBi4. Les flèches pointent le manque d'intensité se manifestant à chaque pied de bande calculée, coté petits-angles. Figure encadrée (tirée de Yang et Frindt (1996)) : effet de l'approximation sur le calcul des bandes de diffraction. Traits tiretés : sans approximation, traits pleins : avec approximation. La seule différence significative réside donc au pied de la bande coté petits angles, et n'affecte qu'une zone angulaire limitée, et non modulée dans les diffractogrammes expérimentaux de la vernadite.

Taille réelle des cristaux

La diffraction des rayons X nous a permis d'identifier les cristaux de $\delta\text{-MnO}_2$ comme nanométriques, à la fois dans le plan des feuillets et perpendiculairement aux feuillets.

Or, le nombre moyen de feuillets empilés augmente lors du vieillissement des échantillons, sans recristallisation possible. Il est donc possible que les cristaux de $\delta\text{-MnO}_2$ soient composés de plus de feuillets empilés que ce que perçoit la diffraction des rayons X, et que le parallélisme entre feuillets successifs soit localement déficient. Comprendre quelle est l'extension réelle des cristaux dans le plan perpendiculaire au feuillet a plusieurs implications. Tout d'abord, cela permettrait de mieux comprendre la réactivité de la vernadite, qui va être fonction de la proportion de feuillets directement exposés à la solution, et donc immédiatement disponibles pour interagir avec le milieu. D'autre part, quantifier l'extension selon la direction \mathbf{c}^* pourrait aider à comprendre les mécanismes de compensation de charge du sodium : eau adsorbée ou oxygène foliaire.

L'obtention de ces données pourrait se faire grâce à la microscopie électronique en transmission.

Effet du vieillissement sur la réactivité

Les données obtenues ici montrent que le vieillissement de $\delta\text{-MnO}_2$ s'accompagne de fortes modifications de la structure, dont il serait intéressant de caractériser l'impact sur leur capacité d'adsorption.

Capacité à caractériser les matériaux « amorphes »

Le présent mémoire, ainsi que des publications récentes (Lanson *et al.*, 2008; Drits *et al.*, 2007; Villalobos *et al.*, 2006), ont permis de mettre en valeur que la simulation des diffractogrammes expérimentaux de phyllomanganates autorise une détermination structurale précise. Cette capacité n'était pourtant pas évidente jusqu'à récemment. Holland et Walker (1996) avaient ainsi simulé un diffractogramme de $\delta\text{-MnO}_2$, mais estimé qu'aucune information structurale précise ne pouvait en être extraite. De nos jours, et malgré le potentiel avéré pour déterminer la structure de ces matériaux, les diffractogrammes de $\delta\text{-MnO}_2$ ou de la vernadite sont encore fréquemment attribués à des espèces « amorphes ».

Or, les diffractogrammes ne contiennent théoriquement pas moins d'information que ceux d'espèces bien cristallisés puisque le facteur de structure rend compte de la nature et de l'organisation des atomes dans la maille.

Cependant, seule la bande de diffraction 11,20 est réellement fortement sensible à la composition de la maille (nature et position et quantité des atomes présents dans la maille). Or, le peu de modulations qu'elle présente fait que la détermination structurale par l'utilisation de la seule modélisation des diffractogrammes expérimentaux pourrait, dans certains cas, conduire à des déterminations ambiguës ou incomplètes.

En conséquent, l'usage d'autres techniques de caractérisation, comme les techniques spectroscopiques permettant de sonder l'ordre local, est recommandé afin de pouvoir contraindre les modèles structuraux. Additionnellement, les simulations peuvent être contraintes par l'usage de données chimiques, comme la mesure de ratios atomiques ou la détermination, par titrage, du degré d'oxydation moyen du manganèse.

Finalement, on peut penser que cette structure est encore mal caractérisée car les outils disponibles ne sont encore que peu connus, et peu conviviaux. De ce point de vue, le développement d'un logiciel permettant un accès plus aisé aux programmes de simulation, comme celui ébauché dans ce travail, pourrait permettre de favoriser la diffusion de la méthode de caractérisation employée dans le présent travail.

Implications pour la nomenclature

Plus la détermination de la structure de la vernadite progresse, plus il devient évident que ce minéral est, comme proposé par Giovanoli (1980), une variation turbostratique

de la birnessite. En effet, l'ensemble des données acquises indiquent que le feuillet est semblable à celui de la birnessite. La vernadite peut, comme la birnessite, avoir un feuillet de symétrie hexagonale ($\mathbf{a} = \sqrt{3} \times \mathbf{b}$) ou orthogonale ($\mathbf{a} > \sqrt{3} \times \mathbf{b}$, non observée dans ce travail), qui peut contenir des quantités variables de Mn^{3+} et de sites vacants.

Le problème de la nomenclature de la vernadite est donc exactement le même que celui de la birnessite, à savoir que sous le nom de « vernadite » se cache une très grande variété de structures de feuillet, et donc de réactivités. En effet, selon que l'origine de la charge foliaire soit du $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ ou des sites vacants, ou une combinaison des deux, la réactivité va être radicalement différente.

Pour la birnessite, on pourra citer les exemples de KBi_{800} et de NaBi .

Dans NaBi , le feuillet contient $\sim 1/3$ de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$ mais aucune quantité significative de sites vacants, et le déficit de charge est compensé par du sodium échangeable au milieu de l'interfoliaire.

Au contraire, le feuillet de KBi_{800} , produit de la décomposition thermique de permanganate de potassium à 800°C , ne contient que du Mn^{4+} et 12% de lacunes. La charge est compensée par une combinaison de $^{\text{TC}}\text{Mn}$ et de potassium situé au milieu de l'interfoliaire.

La réactivité de ces deux structures vis-à-vis des cations polyvalents comme par exemple les métaux sera diamétralement opposée : très forte dans le cas de KBi_{800} , elle sera très limitée pour NaBi . En revanche, grâce à sa forte proportion de Mn^{3+} foliaire, NaBi est doté d'un fort potentiel redox, qui va lui permettre d'intervenir dans des réactions d'oxydation de métaux, influençant alors leur mobilité, ou alors d'intervenir dans des réactions de dégradation de polluants organiques. Au contraire, de par l'homogénéité de sa composition foliaire, KBi_{800} sera doté d'un potentiel redox limité, et seulement lié aux 8% de Mn^{3+} initialement adsorbés dans l'espace interfoliaire.

Entre ces deux compositions de feuillet, la bibliographie, comme la présente étude, donne de nombreux exemples de structures dont le feuillet contient à la fois des lacunes et du $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$, en proportions relatives variables. La réactivité de ces structures sera donc intermédiaire entre ces deux compositions de feuillet.

Or, ces structures seront désignées comme des « birnessites » ou des « vernadites », sans aucune précision sur l'origine de la charge et donc la réactivité potentielle.

Il serait donc important de développer pour les phyllomanganates de type birnessite une nomenclature qui rende compte de l'origine de la charge, afin de faciliter la comparaison entre études.

Une solution envisageable serait, comme évoqué dans ce manuscrit, d'adopter un nom unique « birnessite » pour l'ensemble des phyllomanganates proches de la birnessite, et de les différencier par leur mode d'empilement (notion « classique » du polytypisme) et nature de charge foliaire. Pour ce dernier point, il serait possible de définir les structures selon deux « pôles purs », l'un représentant une structure dont l'origine de la charge provient

uniquement de la présence de $^{\text{E}}\text{Mn}^{3+}$, par exemple NaBi, et l'autre dont la charge provient uniquement de lacunes foliaires, par exemple KBi₈₀₀.

Cette dénomination permettrait d'indiquer clairement l'origine de la charge, et permettrait donc de donner une information sur la réactivité potentielle des structures, cette donnée permettant notamment les inter-comparaisons d'études.

Ce type de classification, utilisant des pôles purs afin de définir l'origine de la charge et les notions classiques du polytypisme pour décrire l'empilement, est déjà employé pour la description des smectites, des phyllosilicates de structure TOT (le feuillet est composé d'une couche d'octaèdres d'aluminium centrale recouverte d'une couche de tétraèdres de silice de chaque côté).

En effet, dans ces composés, le nom « smectites » regroupe une variété de structures dont la charge peut provenir de substitutions alumineuses dans les tétraèdres et de substitutions magnésiennes dans les octaèdres. L'origine de la charge dans les échantillons est décrite en se référant à deux pôles purs : la beidellite, une smectite dont la charge provient uniquement de la substitution de silice par de l'aluminium dans les tétraèdres, et la montmorillonite, dont la charge provient uniquement de la substitution d'aluminium par du magnésium dans les octaèdres.

Étude de systèmes « naturels »

Finalement, ce travail souligne les capacités actuelles à caractériser la structure de nano-cristaux présentant un très fort désordre structural. Cependant, les études restent pour l'instant majoritairement restreintes à des mesures en laboratoire sur des échantillons « nettoyés », et qui ne tiennent donc pas compte de la complexité des milieux naturels dans lesquels se forme la vernadite.

Or, avec le développement des techniques utilisant le rayonnement synchrotron, il est maintenant possible de suivre *in situ* la précipitation d'oxydes dans un milieu biotique complexe. Ce type d'approche, effectué récemment par Webb *et al.* (2005b), permettrait de mieux comprendre les mécanismes de précipitation de la vernadite, mais aussi de suivre l'évolution de sa réactivité et ses éventuelles transformations structurales dans un milieu « naturel ».

L'utilisation des microfaisceaux disponibles par rayonnement synchrotron permettrait également de pouvoir étudier dans un milieu hétérogène, comme le milieu naturel, la structure d'agrégats monophasiques micrométriques, et donc de mieux comprendre le comportement de la vernadite dans l'Environnement, dans des conditions non perturbées lors de la mise en place des expériences et représentatives de la complexité du milieu naturel.

Références bibliographiques

A

- Adams, L. F. et Ghiorse, W. C. (1988). Oxidation state of Mn in the Mn oxide produced by *Leptothrix discophora* SS-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(8) : 2073–2076. (Cité page 116)
- Akcil, A. et Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD) : causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13) : 1139–1145. (Cité page 66)
- Angeli, F., Delaye, J. M., Charpentier, T., Petit, J. C., Ghaleb, D., et Faucon, P. (2000). Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance : a ^{23}Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 276(1-3) : 132–144. (Cité page 156)
- Ankudinov, A. L. et Rehr, J. J. (1997). Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, 56(4) : R1712. (Cité page 61)
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., et Nichols, M. C. (1997). *Handbook of mineralogy*. Mineral Data Publishing, mineral data publishing edition. (Cité pages 15, 20 et 30)
- Aplin, A. C. et Cronan, D. S. (1985). Ferromanganese oxide deposits from the Central Pacific Ocean, I. Encrustations from the Line Islands Archipelago. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(2) : 427–436. (Cité pages 10 et 150)
- Armstrong, A. R. et Bruce, P. G. (1996). Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 381(6582) : 499–500. (Cité page 25)
- Asikainen, C. A. et Werle, S. F. (2007). Accretion of ferromanganese nodules that form pavement in Second Connecticut Lake, New Hampshire. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(45) : 17579–17581. (Cité page 13)
- Atanasov, M., Adamsky, H., et Reinen, D. (1996). Ligand field analysis of Mn^{5+} in tetra-oxo coordination. *Chemical Physics*, 202(1) : 155–165. (Cité page 7)

Attfield, J. P., Cheetham, A. K., Cox, D. E., et Sleight, A. W. (1988). Synchrotron X-ray and neutron powder diffraction studies of the structure of α -CrPO₄. *Journal of Applied Crystallography*, 21(5) : 452–457. (Cité page 153)

B

Balistrieri, L. S. et Murray, J. W. (1982). The surface chemistry of δ -MnO₂ in major ion sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6) : 1041–1052. (Cité page 37)

Banerjee, R., Roy, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, S., et Miura, H. (1999). Petrogenesis of ferromanganese nodules from east of the Chagos Archipelago, Central Indian Basin, Indian Ocean. *Marine Geology*, 157(3-4) : 145–158. (Cité page 30)

Bardossy, G. et Brindley, G. W. (1978). Rancieite associated with a karstic bauxite deposit. *American Mineralogist*, 63(7-8) : 762–767. (Cité pages 168 et 169)

Bargar, J. R., Tebo, B. M., Bergmann, U., Webb, S. M., Glatzel, P., Chiu, V. Q., et Villalobos, M. (2005). Biotic and abiotic products of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus sp.* strain SG-1. *American Mineralogist*, 90 : 143–154. (Cité pages 31 et 114)

Barrese, E., Giampaolo, C., Grubessi, O., et Mottana, A. (1986). Ranciéite from Mazzano Romano (Latium, Italy). *Mineralogical Magazine*, 50 : 111–118. (Cité pages 23 et 169)

Baturin, G. (2000). Mineral resources of the ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 35(5) : 399–424. (Cité page 8)

Bellanca, A., Hauser, S., Neri, R., et Palumbo, B. (1996). Mineralogy and geochemistry of Terra Rossa soils, western Sicily : insights into heavy metal fractionation and mobility. *Science of The Total Environment*, 193(1) : 57–67. (Cité page 11)

Bish, D. L. et Post, J. E. (1990). *Modern powder diffraction*. Reviews in mineralogy. The Mineralogical Society of America, Washington D.C. (Cité page 44)

Bodeï, S., Manceau, A., Geoffroy, N., Baronnet, A., et Buatier, M. (2007). Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(23) : 5698–5716. (Cité pages 20, 92 et 100)

Bogdanov, Y. A., Gurvich, E., Bogdanova, O. Y., Ivanov, G., Isaeva, A., Murav'ev, K., Gorshkov, A. I., et Dubinina, G. (1995). Ferromanganese nodules of the Kara Sea. *Oceanology*, 34(5) : 722–732. (Cité page 151)

Bolton, B. R., Exon, N. F., Ostwald, J., et Kudrass, H. R. (1988). Geochemistry of ferromanganese crusts and nodules from the South Tasman Rise, southeast of Australia. *Marine Geology*, 84(1-2) : 53–80. (Cité page 30)

- Bonatti, E. et Nayudu, Y. R. (1965). The origin of manganese nodules on the ocean floor. *Am J Sci*, 263(1) : 17–39. (Cité page 9)
- Boonfueng, T., Axe, L., et Xu, Y. (2005). Properties and structure of manganese oxide-coated clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1) : 80–92. (Cité pages 37 et 164)
- Boonfueng, T., Axe, L., Xu, Y., et Tyson, T. A. (2006a). Nickel and lead sequestration in manganese oxide-coated montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1) : 87–98. (Cité page 37)
- Boonfueng, T., Axe, L., Xu, Y., et Tyson, T. A. (2006b). The impact of Mn oxide coatings on Zn distribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(2) : 615–623. (Cité page 37)
- Brese, N. et O' Keeffe, M. (1991). Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica*, B47 : 192–197. (Cité pages 88, 125 et 160)
- Bricker, O. (1965). Some stability relations in the system Mn-O₂-H₂O at 25° and one atmosphere total pressure. *American Mineralogist*, 50 : 1296–1354. (Cité pages 19 et 150)
- Brindley, G. W. et Mering, J. (1951). Diffractions des rayons X par les structures en couches desordonnees. I. *Acta Crystallographica*, 4(5) : 441–447. (Cité page 46)
- Brock, S. L., Duan, N., Tian, Z. R., Giraldo, O., Zhou, H., et Suib, S. L. (1998). A Review of Porous Manganese Oxide Materials. *Chemistry of Materials*, 10(10) : 2619–2628. (Cité page 16)
- Brown, I. D. (1977). Predicting bond lengths in inorganic crystals. *Acta Crystallographica Section B*, 33(5) : 1305–1310. (Cité page 156)
- Brown, I. D. (1996). VALENCE : a program for calculating bond valences. *Journal of applied crystallography*, 29(4) : 479–480. (Cité pages 76, 88, 125, 155 et 160)
- Buatier, M. D., Guillaume, D., Wheat, C. G., Herve, L., et Adatte, T. (2004). Mineralogical characterization and genesis of hydrothermal Mn oxides from the flank of the Juan the Fuca Ridge. *American Mineralogist*, 89(11-12) : 1807–1815. (Cité page 30)
- Buckley, A. (1989). An electron microprobe investigation of the chemistry of ferromanganese coatings on freshwater sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1) : 115–124. (Cité page 13)
- Burdige, D. J., Dhakar, S. P., et Nealson, K. H. (1992). Effects of manganese oxide mineralogy on microbial and chemical manganese reduction. *Geomicrobiology journal*, 10 : 27–48. (Cité page 37)

Burns, R. G. et Burns, V. M. (1977). Mineralogy of manganese nodules. In Glasby, G., editor, *Marine manganese deposits*. Elsevier, New York. (Cité pages 9, 24 et 30)

Burns, R. G. et Burns, V. M. (1979). Manganese oxides. In Burns, R. G., editor, *Marine minerals*, pages 1–46. Mineral Society of America, Washington, D.C. (Cité page 30)

C

Cao, H. et Suib, S. L. (1994). Highly efficient heterogeneous photooxidation of 2-propanol to acetone with amorphous manganese oxide catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(12) : 5334–5342. (Cité pages 16 et 37)

Capitaine, F., Gravereau, P., et Delmas, C. (1996). A new variety of LiMnO_2 with a layered structure. *Solid State Ionics*, 89 : 197–202. (Cité page 25)

Catts, J. G. et Langmuir, D. (1986). Adsorption of Cu, Pb and Zn by $\delta\text{-MnO}_2$: applicability of the site binding-surface complexation model. *Applied Geochemistry*, 1(2) : 255–264. (Cité page 37)

Cerling, T. E. et Turner, R. R. (1982). Formation of freshwater Fe-Mn coatings on gravel and the behavior of ^{60}Co , ^{90}Sr , and ^{137}Cs in a small watershed. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(8) : 1333–1343. (Cité page 13)

Cheney, M. A., Sposito, G., McGrath, A. E., et Criddle, R. S. (1996). Abiotic degradation of 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid) on synthetic birnessite : a calorimetric method. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 107 : 131–140. (Cité page 128)

Ching, S., Driscoll, P. F., Kieltyka, K. S., Marvel, M. R., et Suib, S. L. (2001). Synthesis of a new hollandite-type manganese oxide with framework and interstitial Cr(III). *Chemical Communications*, (23) : 2486–2487. (Cité page 100)

Chukhrov, F. et Gorshkov, A. (1981). On the nature of some hypogene manganese minerals. *Chemie Erde*, 40 : 207–216. (Cité page 33)

Chukhrov, F., Gorshkov, A., Vitovskaya, I., Drits, V., Sivtsov, A., et Rudnitskaya, Y. S. (1980a). Crystallochemical nature of Co-Ni asbolane. *AN SSSR Izvestiya Seriya Geologicheskaya*, 6 : 73–81. (Cité pages 18 et 19)

Chukhrov, F., Sakharov, B., Gorshkov, A., Drits, V., et Dikov, Y. (1985). Crystal structure of birnessite from the Pacific ocean. *International Geology Review*, 27 : 1082–1088. (Cité pages 25, 31, 151 et 155)

Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Beresovskaya, V. V., et Sivtsov, A. V. (1979). Contributions to the mineralogy of authigenic manganese phases from marine manganese deposits. *Mineralium Deposita*, 14(3) : 249–261. (Cité page 33)

- Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Rudnitskaya, E. S., Beresovskaya, V. V., et Sivtsov, A. V. (1980b). Manganese minerals in clays ; a review. *Clays and Clay Minerals*, 28(5) : 346–354. (Cité pages 22 et 33)
- Cornell, R. M. et Giovanoli, R. (1988). Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals*, 36(3) : 249–257. (Cité page 24)
- Crerar, D. A. et Barnes, H. L. (1974). Deposition of deep-sea manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(2) : 279–300. (Cité pages 8, 9 et 10)
- Császàr, A. G., Czakó, G., Furtenbacher, T., Tennyson, J., Szalay, V., Shirin, S. V., Zobov, N. F., et Polyansky, O. L. (2005). On equilibrium structures of the water molecule. *Journal of Chemical Physics*, 122(21) : 214305–214305–10. (Cité page 88)

D

- Darwin, C. (1845). *Journal of researches into the natural history and geology of the countries visited during the voyage of H.M.S. Beagle round the world*. William Clowes and sons, London. (Cité page 12)
- De Humboldt, A. et Bonpland, A. (1829). *Personal narrative of travels to the equinoctial regions of the now continent, during the years 1799-1804*, volume 5. W. Pople, London. (Cité page 11)
- DeGuzman, R. N., Shen, Y.-F., Neth, E. J., Suib, S. L., O'Young, C.-L., Levine, S., et Newsam, J. M. (1994). Synthesis and Characterization of Octahedral Molecular Sieves (OMS-2) Having the Hollandite Structure. *Chemistry of Materials*, 6(6) : 815–821. (Cité page 16)
- Delfino, J. J. et Lee, G. F. (1968). Chemistry of manganese in Lake Mendota, Wisconsin. *Environ. Sci. Technol.*, 2(12) : 1094–1100. (Cité page 14)
- Delville, A. (1992). Structure of liquids at a solid interface : an application to the swelling of clay by water. *Langmuir*, 8(7) : 1796–1805. (Cité page 156)
- Dong, D., Hua, X., Li, Y., et Li, Z. (2002). Lead adsorption to metal oxides and organic material of freshwater surface coatings determined using a novel selective extraction method. *Environmental Pollution*, 119(3) : 317–321. (Cité page 13)
- Dong, D., Hua, X., Li, Y., Zhang, J., et Yan, D. (2003). Cd Adsorption Properties of Components in Different Freshwater Surface Coatings : The Important Role of Ferromanganese Oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 37(18) : 4106–4112. (Cité page 13)
- Dorn, R. I. (1991). Rock varnish. *American Scientist*, 79(6) : 542–553. (Cité page 13)

- Dorn, R. I., Krinsley, D. H., Liu, T., Anderson, S., Clark, J., Cahill, T. A., et Gill, T. E. (1992). Manganese-rich rock varnish does occur in Antarctica. *Chemical Geology*, 99(4) : 289–298. (Cité page 12)
- Dorn, R. I. et Oberlander, T. M. (1981). Microbial Origin of Desert Varnish. *Science*, 213(4513) : 1245–1247. (Cité page 13)
- Dowding, C. E. et Fey, M. V. (2007). Morphological, chemical and mineralogical properties of some manganese-rich oxisols derived from dolomite in Mpumalanga province, South Africa. *Geoderma*, 141(1-2) : 23–33. (Cité page 22)
- Drits, V. et Tchoubar, C. (1990). *X-ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and applications to microdivided silicates and carbons*. Springer-Verlag. (Cité pages 36, 46, 47 et 151)
- Drits, V. A., Lanson, B., Bougerol-Chaillout, C., Gorshkov, A. I., et Manceau, A. (2002). Structure of heavy-metal sorbed birnessite : Part 2. Results from electron diffraction. *American Mineralogist*, 87(11-12) : 1646–1661. (Cité page 25)
- Drits, V. A., Lanson, B., et Gaillot, A.-C. (2007). Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 92(5-6) : 771–788. (Cité pages 50, 51, 80, 82, 117, 140, 152, 153, 154, 161, 164 et 176)
- Drits, V. A., Lanson, B., Gorshkov, A. I., et Manceau, A. (1998). Substructure and superstructure of four-layer Ca-exchanged birnessite. *American Mineralogist*, 83(1-2) : 97–118. (Cité pages 25, 27, 169 et 170)
- Drits, V. A., Silvester, E., Gorshkov, A. I., et Manceau, A. (1997). Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite ; I, Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *American Mineralogist*, 82(9-10) : 946–961. (Cité pages 25, 71, 72, 153 et 163)
- Durum, W. et Haffty, J. (1961). *Occurrence of minor elements in water*. U.S. Geological survey (circular 445), Washington. (Cité page 13)

E

- Ertl, A., Pertlik, F., Prem, M., Post, J. E., Kim, S. J., Brandstätter, F., et Alfschuster, R. (2005). Rancieite crystals from Friesach, Carinthia, Austria. *European Journal of Mineralogy*, 17 : 163–172. (Cité pages 23, 169 et 170)
- Evangelou, V. P. et Zhang, Y. L. (1995). A review : pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *CRC Critical Reviews in Environmental Control ; VOL. 25 ; ISSUE : 2 ; PBD : 1995*, 25(1) : 141–199. (Cité page 66)

Exon, N. F. (1997). Ferromanganese crust and nodule deposits from the continental margin south and west of Tasmania. *Australian Journal of Earth Sciences*, 44(5) : 701 – 710. (Cité page 30)

Exon, N. F., Raven, M. D., et De Carlo, E. H. (2002). Ferromanganese Nodules and Crusts from the Christmas Island Region, Indian Ocean. *Marine Georesources & Geotechnology*, 20(4) : 275 – 297. (Cité pages 30 et 151)

F

Farley, R. A. et Fitter, A. H. (1999). Temporal and spatial variation in soil resources in a deciduous woodland. *Journal of Ecology*, 87(4) : 688–696. (Cité page 66)

Feitknecht, W. ; Marti, W. (1945). über Manganite und künstlichen Braunstein. *Helvetica Chimica Acta*, 28(1) : 149–156. (Cité pages 17, 32 et 164)

Feng, Q., Kanoh, H., et Ooi, K. (1999). Manganese oxide porous crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 9(2) : 319–333. (Cité page 17)

Feng, Q., Yanagisawa, K., et Yamasaki, N. (1998). Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures. *Journal of Porous Materials*, 5(2) : 153–162. (Cité pages 16, 78 et 100)

Feng, Q., Yokota, Y., Makita, Y., Yanagisawa, K., et Yamasaki, N. (2001). Synthesis of tunnel manganese oxides from layered manganese oxide by hydrothermal soft chemical process with Rb as template. *High Pressure Research*, 20(1) : 33 – 38. (Cité page 100)

Ferrage, E. (2004). *Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier. (Cité page 41)

Finkelman, R. B., Evans, H. T., et Matzko, J. J. (1974). Manganese minerals in geodes from Chihuahua, Mexico. *Mineralogical Magazine*, 39 : 549–558. (Cité page 24)

Fleischer, M., Burns, R. G., Cabri, L. J., Francis, C. A., et Pabst, A. (1982). New mineral names. *American Mineralogist*, 67 : 417–418. (Cité page 18)

Fleisher, M., Liu, T., Broecker, W. S., et Moore, W. (1999). A clue regarding the origin of rock varnish. *Geophysical research letters*, 26(1) : 103–106. (Cité page 13)

Frankland, J. C., Ovington, J. D., et Macrae, C. (1963). Spatial and Seasonal Variations in Soil, Litter and Ground Vegetation in some Lake District Woodlands. *The Journal of Ecology*, 51(1) : 97–112. (Cité page 66)

Freeman, D. et Chapman, W. (1971). An improved oxalate method for the determination of active oxygen in manganese dioxide. *The Analyst*, 96 : 865–869. (Cité page 205)

Fuller, C. C. et Harvey, J. W. (2000). Reactive Uptake of Trace Metals in the Hyporheic Zone of a Mining-Contaminated Stream, Pinal Creek, Arizona. *Environ. Sci. Technol.*, 34(7) : 1150–1155. (Cité page 131)

G

Gaillot, A.-C. (2002). *Caractérisation structurale de la birnessite : Influence du protocole de synthèse*. LGIT. Université Joseph Fourier, Grenoble. (Cité pages 16, 22, 24, 27, 41, 47, 164, 172 et 205)

Gaillot, A.-C., Drits, V. A., Manceau, A., et Lanson, B. (2007). Structure of the synthetic K-rich phyllomanganate birnessite obtained by high-temperature decomposition of KMnO_4 : Substructures of K-rich birnessite from 1000°C experiment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 98(1-3) : 267–282. (Cité pages 25, 72, 74, 118, 151 et 156)

Gaillot, A. C., Drits, V. A., Plancon, A., et Lanson, B. (2004). Structure of Synthetic K-Rich Birnessites Obtained by High-Temperature Decomposition of KMnO_4 . 2. Phase and Structural Heterogeneities. *Chem. Mater.*, 16(10) : 1890–1905. (Cité pages 25 et 118)

Gaillot, A.-C., Flot, D., Drits, V., Manceau, A., Burghammer, M., et Lanson, B. (2003). Structure of Synthetic K-rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of KMnO_4 . I. Two-Layer Polytype from 800°C Experiment. *Chem. Mater.*, 15(24) : 4666–4678. (Cité pages 24, 25, 74, 78, 88, 118, 121, 151 et 155)

Gaillot, A. C., Lanson, B., et Drits, V. A. (2005). Structure of Birnessite Obtained from Decomposition of Permanganate under Soft Hydrothermal Conditions. 1. Chemical and Structural Evolution as a Function of Temperature. *Chem. Mater.*, 17(11) : 2959–2975. (Cité pages 25, 26, 118, 151 et 156)

Garvie, L. A. J., Burt, D. M., et Buseck, P. R. (2008). Nanometer-scale complexity, growth, and diagenesis in desert varnish. *Geology*, 36(3) : 215–218. (Cité page 12)

Gasparatos, D., Tarenidis, D., Haidouti, C., et Oikonomou, G. (2005). Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules : environmental implication. *Environmental Chemistry Letters*, 2(4) : 175–178. (Cité page 11)

Gazea, B., Adam, K., et Kontopoulos, A. (1996). A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 9(1) : 23–42. (Cité page 66)

Gerber, G. B., Léonard, A., et Hantson, P. (2002). Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(1) : 25–34. (Cité page 6)

- Ghiorse, W. C. (1984). Biology of Iron-and Manganese-Depositing Bacteria. *Annual Review of Microbiology*, 38(1) : 515. (Cité page 14)
- Giovanoli, R. (1969). A simplified scheme for polymorphism in the manganese dioxides. *Chimia*, 23 : 470–472. (Cité pages 20 et 164)
- Giovanoli, R. (1980). Vernadite is Random-Stacked Birnessite. *Mineralia Deposita*, 15 : 251–253. (Cité pages 24, 32, 114, 150, 164 et 176)
- Giovanoli, R. (1994). Thermogravimetry of manganese dioxides. *Thermochimica acta*, 234 : 303–313. (Cité pages 78, 104 et 108)
- Giovanoli, R., Stähli, E., et Feitknecht, W. (1970). Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter. 1. Mitteilung : Natriummangan (II,III) manganat (IV). *Helvetica Chimica Acta*, 59 : 209–220. (Cité pages 27, 168 et 169)
- Glasby, G. P. et Hodgson, G. W. (1971). The distribution of organic pigments in marine manganese nodules from the Northwest Indian Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35(8) : 845–851. (Cité page 10)
- Glasby, G. P., Stüben, D., Jeschke, G., Stoffers, P., et Garbe-Schönberg, C. D. (1997). A model for the formation of hydrothermal manganese crusts from the Pitcairn Island hotspot. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(21) : 4583–4597. (Cité page 9)
- Glover, E. D. (1977). Characterization of a marine birnessite. *American Mineralogist*, 62(3-4) : 278–285. (Cité pages 24 et 31)
- Godtfredsen, K. L. et Stone, A. T. (1994). Solubilization of Manganese Dioxide-Bound Copper by Naturally Occurring Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 28(8) : 1450–1458. (Cité page 37)
- Goldberg, E. et Arrhenius, G. (1958). Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13 : 153–212. (Cité page 9)
- Golden, D. C., Dixon, J. B., et Chen, C. C. (1986). Ion exchange, thermal transformations, and oxidizing properties of birnessite. *Clays and Clay Minerals*, 34(5) : 511–520. (Cité page 24)
- Guineau, B., Lorblanchet, M., Gratuze, B., Dulin, L., Roger, P., Akrich, R., et Muller, F. (2001). Manganese Black Pigments in Prehistoric Paintings : the Case of the Black Frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry*, 43(2) : 211–225. (Cité page 6)

H

- Haimi, J. et Huhta, V. (1990). Effect of earthworms on decomposition processes in raw humus forest soil : A microcosm study. *Biology and Fertility of Soils*, 10(3) : 178–183. (Cité page 66)
- Halbach, P. (1986). Processes controlling the heavy metal distribution in pacific ferromanganese nodules and crusts. *International Journal of Earth Sciences*, 75(1) : 235–247. (Cité page 9)
- Headley, J. V., Crosley, B., Conly, F. M., et Quagraine, E. K. (2005). The Characterization and Distribution of Inorganic Chemicals in Tributary Waters of the Lower Athabasca River, Oilsands Region, Canada. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40(1) : 1 – 27. (Cité page 13)
- Herbstein, F., Ron, G., et Weissman, A. (1971). The thermal decomposition of potassium permanganate and related substances. Part I. Chemical aspects. *Journal of the Chemical Society A : Inorganic, Physical, Theoretical*, 1(1) : 1821–1826. (Cité page 27)
- Hill, R. (1981). The structure of loseyite. *Acta Crystallographica Section B*, 37(7) : 1323–1328. (Cité page 145)
- Hochella, Michael F., J., Kasama, T., Putnis, A., Putnis, C. V., et Moore, J. N. (2005). Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides : Ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex. *American Mineralogist*, 90(4) : 718–724. (Cité page 30)
- Holland, K. L. et Walker, J. R. (1996). Crystal structure modeling of a highly disordered potassium birnessite. *Clays and Clay Minerals*, 44(6) : 744–748. (Cité pages 50 et 176)
- Howard, S. A. et Preston, K. D. (1989). Profile fitting of powder diffraction patterns. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 20(1) : 217–275. (Cité pages 54 et 153)
- Huang, X., Yue, H., Attia, A., et Yang, Y. (2007). Preparation and Properties of Manganese Oxide/Carbon Composites by Reduction of Potassium Permanganate with Acetylene Black. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(1) : A26–A33. (Cité pages 37 et 164)

I

- Ikeya, M. et Itoh, N. (1969). Electron paramagnetic resonance of a monovalent manganese ion in NaCl. *Solid State Communications*, 7(2) : 355–357. (Cité page 7)

J

- Jakubovics, N. S. et Jenkinson, H. F. (2001). Out of the iron age : new insights into the critical role of manganese homeostasis in bacteria. *Microbiology*, 147(7) : 1709–1718. (Cité page 7)
- Jankovic, J. (2005). Searching for a relationship between manganese and welding and Parkinson's disease. *Neurology*, 64(12) : 2021–2028. (Cité page 7)
- Johnson, D. B. et Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options : a review. *Science of The Total Environment*, 338(1-2) : 3–14. (Cité page 66)
- Johnson, E. A. et Post, J. E. (2006). Water in the interlayer region of birnessite : Importance in cation exchange and structural stability. *American Mineralogist*, 91(4) : 609–618. (Cité page 86)
- Jones, D. L. (1998). Organic acids in the rhizosphere - a critical review . *Plant and Soil*, 205(1) : 25–44. (Cité page 66)
- Jones, L. P. et Milne, A. A. (1956). Birnessite, a new manganese oxide from Aberdeenshire, Scotland. *The Mineralogical Magazine*, 31 : 283–288. (Cité pages 19, 24, 31, 168 et 169)
- Jurgensen, A., Widmeyer, J. R., Gordon, R. A., Bendell-Young, L. I., Moore, M. M., et Crozier, E. D. (2004). The structure of the manganese oxide on the sheath of the bacterium *Leptothrix discophora* : An XAFS study. *American Mineralogist*, 89(7) : 1110–1118. (Cité pages 31, 35, 114, 125 et 150)

K

- Kanungo, S. B. et Mahapatra, D. M. (1989). Interfacial properties of some hydrous manganese dioxides in 1-1 electrolyte solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 131(1) : 103–111. (Cité page 37)
- Kawaoka, H., Hibino, M., Zhou, H., et Honma, I. (2004). Sonochemical synthesis of amorphous manganese oxide coated on carbon and application to high power battery. *Journal of Power Sources*, 125(1) : 85–89. (Cité page 37)
- Kim, J.-M. et Chung, H.-T. (2003). Electrochemical characteristics of orthorhombic LiMnO_2 with different degrees of stacking faults. *Journal of Power Sources*, 115(1) : 125–130. (Cité page 47)
- Kim, S. H., Im, W. M., Hong, J. K., et Oh, S. M. (2000). Factors Controlling the Stability of O3- and P2-Type Layered MnO_2 Structures and Spinel Transition Tendency in Li Secondary Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(2) : 413–419. (Cité page 27)

- Kim, S. H., Kim, S. J., et Oh, S. M. (1999). Preparation of Layered MnO_2 via Thermal Decomposition of KMnO_4 and Its Electrochemical Characterizations. *Chem. Mater.*, 11(3) : 557–563. (Cité page 27)
- Kim, S. J. (1991). New characterization of takanelite. *American Mineralogist*, 76(7-8) : 1426–1430. (Cité pages 19 et 23)
- Kingsley, J. D., Prener, J. S., et Segall, B. (1965). Spectroscopy of MnO_4^{3-} in Calcium Halophosphates. *Physical Review*, 137(1A) : A189. (Cité page 7)
- Klinkhammer, G. P. et Bender, M. L. (1980). The distribution of manganese in the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 46(3) : 361–384. (Cité page 9)
- Koksbang, R., Barker, J., Shi, H., et Saïdi, M. Y. (1996). Cathode materials for lithium rocking chair batteries. *Solid State Ionics*, 84(1-2) : 1–21. (Cité page 16)
- Kondrashev, Y. et Zaslavskii, A. (1951). Structure of the modifications of manganese dioxide. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, 15 : 179–186. (Cité page 21)
- Koningsberger, D. et Prins, R. (1988). *X-Ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. New-York. (Cité page 55)
- Koschinsky, A. et Halbach, P. (1995). Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates : Genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24) : 5113–5132. (Cité pages 9 et 150)
- Koschinsky, A. et Hein, J. R. (2003). Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts : solid-phase associations and seawater speciation. *Marine Geology*, 198(3-4) : 331–351. (Cité page 150)
- Krauskopf, K. B. (1956). Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9(1-2) : 1–32. (Cité page 10)
- Ku, T. L. et Glasby, G. P. (1972). Radiometric evidence for the rapid growth rate of shallow-water, continental margin manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(6) : 699–703. (Cité page 9)
- Kuhn, T., Bau, M., Blum, N., et Halbach, P. (1998). Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1-4) : 207–220. (Cité pages 10 et 30)
- Kuma, K., Usui, A., Paplawsky, W., Gedulin, B., et Arrhenius, G. (1994). Crystal structures of synthetic 7Å and 10Å manganates substituted by mono- and divalent cations. *Mineral Mag*, 58(3) : 425–447. (Cité pages 17, 22 et 23)

L

- Lanson, B., Drits, V. A., Feng, Q., et Manceau, A. (2002a). Structure of synthetic Na-birnessite : Evidence for a triclinic one-layer unit cell. *American Mineralogist*, 87(11-12) : 1662–1671. (Cité pages 25, 26, 27, 42, 70, 71, 86, 118, 130, 135 et 151)
- Lanson, B., Drits, V. A., Gaillot, A.-C., Silvester, E., Plancon, A., et Manceau, A. (2002b). Structure of heavy-metal sorbed birnessite : Part 1. Results from X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 87(11-12) : 1631–1645. (Cité pages 25, 28, 86, 142, 145, 151, 158 et 163)
- Lanson, B., Drits, V. A., Silvester, E., et Manceau, A. (2000). Structure of H-exchange hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic busserite at low pH. *American Mineralogist*, 85(5-6) : 826–838. (Cité pages 24, 25, 86, 118, 151 et 163)
- Lanson, B., Marcus, M. A., Fakra, S., Panfili, F., Geoffroy, N., et Manceau, A. (2008). Formation of Zn-Ca phyllomanganate nanoparticles in grass roots. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(10) : 2478–2490. (Cité pages 28, 31, 33, 35, 36, 50, 78, 80, 86, 96, 112, 114, 116, 117, 118, 130, 142, 144, 151, 152, 153, 154, 155, 158, 161, 163, 165 et 176)
- Lei, G. et Boström, K. (1995). Mineralogical control on transition metal distributions in marine manganese nodules. *Marine Geology*, 123(3-4) : 253–261. (Cité pages 30 et 150)
- Leroux, F. et Guyomard, D. (2006). Li interaction into a phyllomanganate of Rancieite type : Electrochemical behavior and XAS study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6) : 1303–1307. (Cité page 168)
- Leroux, F., Guyomard, D., et Piffard, Y. (1995a). The 2D Rancieite-type manganic acid and its alkali-exchanged derivatives : Part I – Chemical characterization and thermal behavior. *Solid State Ionics*, 80(3-4) : 299–306. (Cité page 168)
- Leroux, F., Guyomard, D., et Piffard, Y. (1995b). The 2D Rancieite-type manganic acid and its alkali-exchanged derivatives : Part II – Electrochemical behavior. *Solid State Ionics*, 80(3-4) : 307–316. (Cité page 168)
- Leroux, F., Salle, A. L. G. L., Guyomard, D., et Piffard, Y. (2001). Interleaved oxovanadium cations in the rancieite manganese oxide δ -MnO₂. *Journal of Materials Chemistry*, 11(2) : 652–656. (Cité page 168)
- Leymerie, A. (1878). *Éléments de minéralogie et de lithologie*, volume 1 of NA. Chauvin et fils, Toulouse, 3rd edition. (Cité page 23)
- Li, A.-J. et Nussinov, R. (1998). A set of van der Waals and coulombic radii of protein atoms for molecular and solvent-accessible surface calculation, packing evaluation, and

- docking. *Proteins : Structure, Function, and Genetics*, 32(1) : 111–127. (Cité pages 34 et 99)
- Lienemann, C.-P., Taillefert, M., Perret, D., et Gaillard, J.-F. (1997). Association of cobalt and manganese in aquatic systems : Chemical and microscopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(7) : 1437–1446. (Cité page 14)
- Lingane, J. et Karplus, R. (1946). New Method for Determination of Manganese. *Industrial and engineering chemistry analytical edition*, 18(3) : 191–194. (Cité pages 115, 151 et 205)
- Liu, F., Colombo, C., Adamo, P., He, J. Z., et Violante, A. (2002). Trace Elements in Manganese-Iron Nodules from a Chinese Alfisol. *Soil Sci Soc Am J*, 66(2) : 661–670. (Cité pages 11 et 30)
- Llorca, S. et Monchoux, P. (1991). Supergene cobalt minerals from New Caledonia. *Can Mineral*, 29(1) : 149–161. (Cité page 18)
- Loganathan, P. et Bureau, R. G. (1973). Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37(5) : 1277–1293. (Cité page 37)

M

- Manceau, A. et Combes, J. M. (1988). Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides : A topological approach by EXAFS. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(3) : 283–295. (Cité pages 59, 74 et 77)
- Manceau, A., Drits, V. A., Lanson, B., Chateigner, D., Wu, J., Huo, D., Gates, W. P., et Stucki, J. W. (2000). Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites ; II, Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist*, 85(1) : 153–172. (Cité page 131)
- Manceau, A., Drits, V. A., Silvester, E., Bartoli, C., et Lanson, B. (1997). Structural mechanism of Co^{2+} oxidation by the phyllomanganate buserite. *American Mineralogist*, 82(11-12) : 1150–1175. (Cité pages 26, 74, 121, 153 et 158)
- Manceau, A., Gorshkov, A. I., et Drits, V. A. (1992). Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides ; Part I, information from XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, 77(11-12) : 1133–1143. (Cité pages 18, 32 et 74)
- Manceau, A., Kersten, M., Marcus, M. A., Geoffroy, N., et Granina, L. (2007a). Ba and Ni speciation in a nodule of binary Mn oxide phase composition from Lake Baikal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(8) : 1967–1981. (Cité pages 30, 35 et 151)

- Manceau, A., Lanson, B., et Drits, V. A. (2002). Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III : Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15) : 2639–2663. (Cité pages 25, 28, 117, 118, 126, 130, 133, 135, 144, 154 et 158)
- Manceau, A., Lanson, M., et Geoffroy, N. (2007b). Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(1) : 95–128. (Cité pages 30, 32, 34, 130, 135, 148, 151, 152, 155, 162 et 165)
- Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., et Lanson, B. (2004). Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11) : 2467–2483. (Cité page 121)
- Manceau, A., Tamura, N., Celestre, R. S., MacDowell, A. A., Geoffroy, N., Sposito, G., et Padmore, H. A. (2003). Molecular-Scale Speciation of Zn and Ni in Soil Ferromanganese Nodules from Loess Soils of the Mississippi Basin. *Environ. Sci. Technol.*, 37(1) : 75–80. (Cité pages 11 et 130)
- Manceau, A., Tommaseo, C., Rihs, S., Geoffroy, N., Chateigner, D., Schlegel, M., Tisserand, D., Marcus, M. A., Tamura, N., et Chen, Z.-S. (2005). Natural speciation of Mn, Ni, and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16) : 4007–4034. (Cité pages 22, 72, 121 et 156)
- Mandernack, K. W., Post, J., et Tebo, B. M. (1995). Manganese mineral formation by bacterial spores of the marine *Bacillus*, strain SG-1 : Evidence for the direct oxidation of Mn(II) to Mn(IV). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21) : 4393–4408. (Cité pages 10, 31 et 150)
- Marcus, M. A., Manceau, A., et Kersten, M. (2004). Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(14) : 3125–3136. (Cité pages 9, 35, 121 et 130)
- Margolis, S. V. et Burns, R. G. (1976). Pacific Deep-Sea Manganese Nodules : Their Distribution, Composition, and Origin. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 4(1) : 229–263. (Cité page 9)
- McDaniel, P. A., Falen, A. L., Bathke, G. R., Buol, S. W., et Cassel, D. K. (1992). Secondary Manganese/Iron Ratios as Pedochemical Indicators of Field-Scale Throughflow Water Movement. *Soil Sci Soc Am J*, 56(4) : 1211–1217. (Cité page 11)

- McMurdie, H.F. ; Golovato, E. (1948). Study of the Modifications of Manganese Dioxide. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 41(6) : 589–600. (Cité pages 32 et 164)
- McMurdie, H. (1944). Microscopic and diffraction studies on dry cells and their raw materials. *Transactions of The Electrochemical Society*, 86 : 313–326. (Cité pages 32, 150 et 164)
- Menard, H. W. et Shipek, C. J. (1958). Surface Concentrations of Manganese Nodules. *Nature*, 182(4643) : 1156–1158. (Cité page 10)
- Miyata, N., Maruo, K., Tani, Y., Tsuno, H., Seyama, H., Soma, M., et Iwahori, K. (2006). Production of Biogenic Manganese Oxides by Anamorphic Ascomycete Fungi Isolated from Streambed Pebbles. *Geomicrobiology Journal*, 23(2) : 63–73. (Cité pages 31 et 150)
- Miyata, N., Sugiyama, D., Tani, Y., Tsuno, H., Seyama, H., Sakata, M., et Iwahori, K. (2007a). Production of biogenic manganese oxides by repeated-batch cultures of laboratory microcosms. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 103(5) : 432–439. (Cité pages 31, 114 et 125)
- Miyata, N., Tani, Y., Iwahori, K., et Soma, M. (2004). Enzymatic formation of manganese oxides by an Acremonium-like hyphomycete fungus, strain KR21-2. *FEMS Microbiology Ecology*, 47(1) : 101–109. (Cité pages 31, 112, 113 et 114)
- Miyata, N., Tani, Y., Sakata, M., et Iwahori, K. (2007b). Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 104(1) : 1–8. (Cité pages 31 et 114)
- Moore, W. S., Ku, T.-L., Macdougall, J. D., Burns, V. M., Burns, R., Dymond, J., Lyle, M. W., et Piper, D. Z. (1981). Fluxes of metals to a manganese nodule radiochemical, chemical, structural, and mineralogical studies. *Earth and Planetary Science Letters*, 52(1) : 151–171. (Cité page 9)
- Murray, J. et Renard, R. A. F. (1891). Report on the Deep-Sea deposits based on specimens collected during the voyage. In *Report of the scientific results of the voyage of H.M.S. Challenger during the years 1873-76*. Her Majesty's government, London. (Cité page 8)
- Murray, J. W. (1974). The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 46(3) : 357–371. (Cité page 37)
- Murray, J. W. (1975). The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(4) : 505–519. (Cité page 37)

Murray, J. W., Balistrieri, L. S., et Paul, B. (1984). The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(6) : 1237–1247. (Cité page 205)

N

Nakayama, M., Kanaya, T., Lee, J.-W., et Popov, B. N. (2008). Electrochemical synthesis of birnessite-type layered manganese oxides for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 179(1) : 361–366. (Cité page 25)

Nasser, A., Sposito, G., et Cheney, M. A. (2000). Mechanochemical degradation of 2,4-adsorbed on synthetic birnessite. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 163(2-3) : 117–123. (Cité page 128)

Neal, C., Jarvie, H. P., Whitton, B. A., et Gemmell, J. (2000). The water quality of the River Wear, north-east England. *The Science of The Total Environment*, 251-252 : 153–172. (Cité page 13)

Neaman, A., Mouélé, F., Trolard, F., et Bourrié, G. (2004). Improved methods for selective dissolution of Mn oxides : applications for studying trace element associations. *Applied Geochemistry*, 19(6) : 973–979. (Cité page 11)

Negra, C., Ross, D. S., et Lanzirrotti, A. (2005). Oxidizing Behavior of Soil Manganese : Interactions among Abundance, Oxidation State, and pH. *Soil Sci Soc Am J*, 69(1) : 87–95. (Cité page 164)

Nelson, Y. M., Lion, L. W., Ghiorse, W. C., et Shuler, M. L. (1999). Production of Biogenic Mn Oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a Chemically Defined Growth Medium and Evaluation of Their Pb Adsorption Characteristics. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65(1) : 175–180. (Cité page 37)

Nelson, Y. M., Lion, L. W., Shuler, M. L., et Ghiorse, W. C. (2002). Effect of Oxide Formation Mechanisms on Lead Adsorption by Biogenic Manganese (Hydr)oxides, Iron (Hydr)oxides, and Their Mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, 36(3) : 421–425. (Cité page 37)

Newville, M. (2001). IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8(2) : 322–324. (Cité page 61)

Noginov, M. A., Loutts, G. B., et Warren, M. (1999). Spectroscopic studies of Mn³⁺ and Mn²⁺ ions in YAlO₃. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16(3) : 475–483. (Cité page 7)

Norlund, C. A. (1965). A single cristal X-Ray diffraction study of Mn(OH)₂. *Acta Chemica Scandinavica*, 19 : 1765–1766. (Cité page 19)

Normandin, L. et Hazell, A. S. (2002). Manganese Neurotoxicity : An Update of Pathophysiological Mechanisms. *Metabolic Brain Disease*, 17(4) : 375–387. (Cité page 7)

O

Okumura, M., Anate, T., Fujinaga, K., et Seike, Y. (2002). A Simple and Rapid in situ Preconcentration Method Using Solid-Phase Extraction for the Determination of Dissolved Manganese in Brackish Lake Water Samples. *Analytical Sciences*, 18(10) : 1093–1097. (Cité page 13)

Olivie-Lauquet, G., Gruau, G., Dia, A., Riou, C., Jaffrezic, A., et Henin, O. (2001). Release of Trace Elements in Wetlands : Role of Seasonal Variability. *Water Research*, 35(4) : 943–952. (Cité page 130)

Ostwald, J. et Frazer, F. W. (1973). Chemical and mineralogical investigations on deep sea manganese nodules from the Southern Ocean. *Mineralium Deposita*, 8(4) : 303–311. (Cité page 130)

P

Palenik, G. J. (1967). Crystal structure of potassium permanganate. *Inorg. Chem.*, 6(3) : 503–507. (Cité page 7)

Palumbo, B., Bellanca, A., Neri, R., et Roe, M. J. (2001). Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chemical Geology*, 173(4) : 257–269. (Cité page 11)

Peacock, C. L. et Sherman, D. M. (2007a). Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules. *American Mineralogist*, 92(7) : 1087–1092. (Cité pages 30, 35, 114 et 128)

Peacock, C. L. et Sherman, D. M. (2007b). Sorption of Ni by birnessite : Equilibrium controls on Ni in seawater. *Chemical Geology*, 238(1-2) : 94–106. (Cité pages 26, 163 et 165)

Pellicer-Porres, J., Segura, A., Sánchez-Royo, J. F., Sans, J. A., Itié, J. P., Flank, A. M., Lagarde, P., et Polian, A. (2007). Tetrahedral versus octahedral Mn site coordination in wurtzite and rocksalt $Zn_{1-x}Mn_xO$ investigated by means of XAS experiments under high pressure. *Superlattices and Microstructures*, 42(1-6) : 251–254. (Cité page 15)

Perry, R. S. et Sephton, M. A. (2006). Desert varnish : an environmental recorder for Mars. *Astronomy & Geophysics*, 47(4) : 4.34–4.35. (Cité page 13)

Piper, D. Z. (1974). Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(7) : 1007–1022. (Cité page 10)

- Plançon, A. (1981). Diffraction by layer structures containing different kinds of layers and stacking faults. *Journal of Applied Crystallography*, 14(5) : 300–304. (Cité page 51)
- Plançon, A. (2002). CALCIPOW : a program for calculating the diffraction by disordered lamellar structures. *Journal of applied crystallography*, 35(3) : 377. (Cité pages 51 et 151)
- Plançon, A. et Tchoubar, C. (1976). Etude des fautes d'empilement dans les kaolinites partiellement desordonnees. II. Modeles d'empilement comportant des fautes par rotation. *Journal of Applied Crystallography*, 9(4) : 279–285. (Cité page 51)
- Posey, J. E. et Gherardini, F. C. (2000). Lack of a Role for Iron in the Lyme Disease Pathogen. *Science*, 288(5471) : 1651–1653. (Cité page 7)
- Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals : Crystal structures and economic and environmental significance. *PNAS*, 96(7) : 3447–3454. (Cité pages 10 et 20)
- Post, J. E. et Appleman, D. E. (1988). Chalcophanite, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; new crystal-structure determinations. *American Mineralogist*, 73(11-12) : 1401–1404. (Cité pages 19, 23, 28 et 99)
- Post, J. E. et Appleman, D. E. (1994). Crystal structure refinement of lithiophorite. *American Mineralogist*, 79(3-4) : 370–374. (Cité page 19)
- Post, J. E. et Bish, D. L. (1988). Rietveld refinement of the todorokite structure. *American Mineralogist*, 73(7-8) : 861–869. (Cité pages 22, 27, 130 et 133)
- Post, J. E. et Heaney, P. J. (2004). Neutron and synchrotron X-ray diffraction study of the structures and dehydration behaviors of ramsdellite and "groutellite". *American Mineralogist*, 89(7) : 969–975. (Cité page 21)
- Post, J. E., Heaney, P. J., Cahill, C. L., et Finger, L. W. (2003). Woodruffite : A new Mn oxide structure with 3 x 4 tunnels. *American Mineralogist*, 88(11-12) : 1697–1702. (Cité page 17)
- Post, J. E., Heaney, P. J., et Ertl, A. (2008). Rietveld refinement of the ranciéite structure using synchrotron powder diffraction data. *Powder Diffraction*, 23(1) : 10–14. (Cité pages 19, 23, 169 et 170)
- Post, J. E., Heaney, P. J., et Hanson, J. (2002). Rietveld refinement of a triclinic structure for synthetic Na-birnessite using synchrotron powder diffraction data. *Powder Diffraction*, 17(3) : 218–221. (Cité pages 25, 26 et 86)
- Post, J. E. et Veblen, D. R. (1990). Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *American Mineralogist*, 75(5-6) : 477–489. (Cité pages 25 et 155)

- Post, J. E., Von Dreele, R. B., et Buseck, P. R. (1982). Symmetry and cation displacements in hollandites : structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite. *Acta Crystallographica Section B*, 38(4) : 1056–1065. (Cité pages 21 et 95)
- Potter, R. M. et Rossman, G. R. (1979a). Mineralogy of manganese dendrites and coatings. *American Mineralogist*, 64(11-12) : 1219–1226. (Cité page 20)
- Potter, R. M. et Rossman, G. R. (1979b). The manganese- and iron-oxide mineralogy of desert varnish. *Chemical Geology*, 25(1-2) : 79–94. (Cité page 12)
- Potter, R. M. et Rossman, G. R. (1979c). The tetravalent manganese oxides; identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy. *American Mineralogist*, 64(11-12) : 1199–1218. (Cité page 19)

Q

- Qu, J. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification : A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1) : 1–13. (Cité page 25)

R

- Rässler, M., Michalke, B., Schramel, P., Schulte-Hostede, S., et Kettrup, A. (1998). The capability of ultrafiltration and ETV-ICP-MS for size fractionation studies of arsenic and selenium species in ground water samples with high concentrations of iron, manganese and sulfur. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 362(3) : 281–284. (Cité page 14)
- Ravel, B. et Newville, M. (2005). ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4) : 537–541. (Cité page 61)
- Reaney, S. H., Bench, G., et Smith, D. R. (2006). Brain Accumulation and Toxicity of Mn(II) and Mn(III) Exposures. *Toxicol. Sci.*, 93(1) : 114–124. (Cité page 7)
- Reiche, I. et Chalmin, E. (2008). Synchrotron radiation and cultural heritage : combined XANES/XRF study at Mn K-edge of blue, grey or black coloured palaeontological and archaeological bone material. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(6) : 799–806. (Cité page 7)
- Ressler, T. (1998). WinXAS : a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows. *Journal of Synchrotron Radiation*, 5(2) : 118–122. (Cité pages 61 et 115)

- Richmond, W., Fleischer, M., et Mrose, M. (1969). Studies on manganese oxide minerals. IX. Rancieite. *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie*, 92 : 191–195. (Cité pages 168 et 169)
- Riedener, T., Shen, Y., Smith, R. J., et Bray, K. L. (2000). Pressure induced phase transition and spectroscopy of Mn⁵⁺-doped Li₃PO₄. *Chemical Physics Letters*, 321(5-6) : 445–451. (Cité page 7)
- Rodier, J. (1955). Manganese poisoning in moroccan miners. *British journal of industrial medecine*, 12(1) : 21–35. (Cité page 7)

S

- Sabbatini, L., Tarantino, M. G., Zambonin, P. G., et De Benedetto, G. E. (2000). Analytical characterization of paintings on pre-Roman pottery by means of spectroscopic techniques. Part II : Red, brown and black colored shards. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 366(1) : 116–124. (Cité page 6)
- Saratovsky, I., Wightman, P., Pasten, P., Gaillard, J.-F., et Poeppelmeier, K. (2006). Manganese Oxides : Parallels between Abiotic and Biotic Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(34) : 11188–11198. (Cité pages 31, 35, 112 et 126)
- Scheele, C. W. (1774). *De magnesia nigra*. Acta Academiae regiae Suecorum, Leipsig. (Cité page 6)
- Shannon, R. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5) : 751–767. (Cité page 132)
- Shashikala, H. D., Suryanarayana, S. V., et Nagender Naidu, S. V. (1993). Debye temperature and mean-square amplitudes of vibration of Ti₃ Al alloys. *Journal of Applied Crystallography*, 26(4) : 602–605. (Cité page 45)
- Shen, Y. F., Zerger, R. P., DeGuzman, R. N., Suib, S. L., McCurdy, L., Potter, D. I., et O'Young, C. L. (1993). Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieves : Preparation, Characterization, and Applications. *Science*, 260(5107) : 511–515. (Cité pages 16 et 17)
- Sheoran, A. S. et Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands : A critical review. *Minerals Engineering*, 19(2) : 105–116. (Cité page 66)
- Silvester, E., Manceau, A., et Drits, V. A. (1997). Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite ; II, Results from chemical studies and EXAFS spectroscopy. *American Mineralogist*, 82(9-10) : 962–978. (Cité pages 21, 27, 58, 70, 71, 72, 86, 121, 155 et 163)

- Soil survey division staff (1993). *Soil Survey Manual*. Washington D.C. (Cité page 11)
- Springett, J. (1983). Effect of Five Species of Earthworm on Some Soil Properties. *The Journal of Applied Ecology*, 20(3) : 865–872. (Cité page 66)
- Strobel, P., Ibarra-Palos, A., Pernet, M., Zouari, S., Cheikh-Rouhou, W., et Cheikh-Rouhou, A. (2004). Crystal chemistry of non-perovskite manganese oxides - implications for magnetic properties. *physica status solidi (c)*, 1(7) : 1625–1630. (Cité page 15)
- Strobel, P., Thiery, F., Darie, C., Proux, O., Ibarra-Palos, A., Bacia, M., et Soupart, J. B. (2005). Structural and electrochemical properties of new nanospherical manganese oxides for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 15(45) : 4799–4808. (Cité page 38)
- Suib, S. L. (1998). Microporous manganese oxides. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(1) : 63–70. (Cité page 17)
- Sullivan, L. A. et Koppi, A. J. (1992). Manganese oxide accumulations associated with some soil structural pores .I. Morphology, composition and genesis. *Australian Journal of Soil Research*, 30(4) : 409–427. (Cité page 11)

T

- Takahashi, Y., Manceau, A., Geoffroy, N., Marcus, M. A., et Usui, A. (2007). Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4) : 984–1008. (Cité pages 30 et 36)
- Tan, W.-F., Liu, F., Li, Y.-H., Hu, H.-Q., et Huang, Q.-Y. (2006). Elemental Composition and Geochemical Characteristics of Iron-Manganese Nodules in Main Soils of China. *Pedosphere*, 16(1) : 72–81. (Cité pages 11 et 22)
- Tani, Y., Miyata, N., Iwahori, K., Soma, M., Tokuda, S.-i., Seyama, H., et Theng, B. K. G. (2003). Biogeochemistry of manganese oxide coatings on pebble surfaces in the Kikukawa River System, Shizuoka, Japan. *Applied Geochemistry*, 18(10) : 1541–1554. (Cité pages 13, 31, 112 et 114)
- Tani, Y., Miyata, N., Ohashi, M., Ohnuki, T., Seyama, H., Iwahori, K., et Soma, M. (2004). Interaction of Inorganic Arsenic with Biogenic Manganese Oxide Produced by a Mn-Oxidizing Fungus, Strain KR21-2. *Environ. Sci. Technol.*, 38(24) : 6618–6624. (Cité pages 112, 114 et 128)
- Tani, Y., Ohashi, M., Miyata, N., Seyama, H., Iwahori, K., et Soma, M. (2005). Sorption of Co(II), Ni(II), and Zn(II) on Biogenic Manganese Oxides Produced by a Mn-Oxidizing Fungus, Strain KR21-2. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(10) : 2641 – 2660. (Cité pages 31, 112 et 128)

- Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., Verity, R., et Webb, S. M. (2004). BIOGENIC MANGANESE OXIDES : Properties and Mechanisms of Formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32(1) : 287–328. (Cité pages 7, 14, 24, 30, 112, 114, 128 et 150)
- Tebo, B. M., Johnson, H. A., McCarthy, J. K., et Templeton, A. S. (2005). Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. *Trends in Microbiology*, 13(9) : 421–428. (Cité pages 7, 112 et 150)
- Teo, B. (1986). *EXAFS : Basic principles and Data Analysis*. Berlin. (Cité page 55)
- Thackeray, M., De Kock, A., et David, W. (1993). Synthesis and structural characterization of defect spinels in the Lithium-Manganese-Oxide system. *Materials Research Bulletin*, 28 : 1041–1049. (Cité pages 20 et 21)
- Thackeray, M. M. (1997). Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1-2) : 1–71. (Cité page 25)
- Thiagarajan, N. et Aeolus Lee, C.-T. (2004). Trace-element evidence for the origin of desert varnish by direct aqueous atmospheric deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(1-2) : 131–141. (Cité page 12)
- Thiel, G. A. (1925). Manganese precipitated by micro-organisms. *Economic Geology*, 20(4) : 301–310. (Cité page 10)
- Thresh, M. (1902). Manganiferous Nodules in the boulder-clay of Essex. *Essex Naturalist*, 12 : 137–139. (Cité pages 10 et 11)
- Tite, M. S., Manti, P., et Shortland, A. J. (2007). A technological study of ancient faience from Egypt. *Journal of Archaeological Science*, 34(10) : 1568–1583. (Cité page 6)
- Toner, B., Manceau, A., Webb, S. M., et Sposito, G. (2006). Zinc sorption to biogenic hexagonal-birnessite particles within a hydrated bacterial biofilm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1) : 27–43. (Cité pages 130, 133, 135, 137 et 145)
- Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., et Manceau, A. (2002). Arsenic(III) Oxidation by Birnessite and Precipitation of Manganese(II) Arsenate. *Environ. Sci. Technol.*, 36(3) : 493–500. (Cité page 163)
- Tsuji, M., Komarneni, S., Tamaura, Y., et Abe, M. (1992). Cation exchange properties of a layered manganic acid. *Materials Research Bulletin*, 27(6) : 741–751. (Cité pages 168 et 169)

U

Usui, A. et Mita, N. (1995). Geochemistry and mineralogy of a modern busserite deposit from a hot spring in Hokkaido, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 43(1) : 116–127. (Cité page 23)

V

Vanek, A., Ettler, V., Grygar, T., Boruvka, L., Sebek, O., et Drábek, O. (2008). Combined Chemical and Mineralogical Evidence for Heavy Metal Binding in Mining- and Smelting-Affected Alluvial Soils. *Pedosphere*, 18(4) : 464–478. (Cité page 130)

Vetter, K. J. et Jaeger, N. (1966). Potentialausbildung an der Mangandioxid-Elektrode als oxidelektrode mit nichtstochiometrischem oxid. *Electrochimica Acta*, 11(4) : 401–419. (Cité pages 115, 151 et 205)

Vignaud, C., Salomon, H., Chalmin, E., Geneste, J.-M., et Menu, M. (2006). Le groupe des « bisons adossés » de Lascaux. Étude de la technique de l'artiste par analyse des pigments. *L'Anthropologie*, 110(4) : 482–499. (Cité page 6)

Villalobos, M., Bargar, J., et Sposito, G. (2005). Mechanisms of Pb(II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 39(2) : 569–576. (Cité pages 35, 36, 128 et 163)

Villalobos, M., Lanson, B., Manceau, A., Toner, B., et Sposito, G. (2006). Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *American Mineralogist*, 91(4) : 489–502. (Cité pages 19, 24, 31, 33, 35, 36, 50, 74, 76, 78, 80, 86, 112, 113, 114, 115, 116, 118, 121, 140, 150, 151, 152, 153, 155, 156, 158, 161, 162, 164 et 176)

Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., et Sposito, G. (2003). Characterization of the manganese oxide produced by *pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 : 2649–2662. (Cité pages 31, 37, 40, 70, 151 et 164)

Villatoro-Monzón, W., Mesta-Howard, A., et Razo-Flores, E. (2003). Anaerobic biodegradation of BTEX using Mn(IV) and Fe(III) as alternative electron acceptors. *Water Science & Technology*, 48(6) : 125–131. (Cité page 128)

Vitins, G. et West, K. (1997). Lithium Intercalation into Layered LiMnO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8) : 2587–2592. (Cité page 25)

W

Waasmaier, D. et Kirfel, A. (1995). New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallographica Section A*, 51(3) : 416–431. (Cité pages 45 et 86)

- Wadsley, A. (1955). The crystal structure of chalcophanite, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica*, 8(3) : 165–172. (Cité pages 23, 28 et 145)
- Waite, T. D., Wrigley, I. C., et Szymczak, R. (1988). Photoassisted dissolution of a colloidal manganese oxide in the presence of fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 22(7) : 778–785. (Cité page 14)
- Warren, B. E. et Averbach, B. L. (1950). The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns. *Journal of Applied Physics*, 21(6) : 595–599. (Cité page 47)
- Webb, S. M., Bargar, J., et Tebo, B. M. (2005a). Determination of Uranyl Incorporation into Biogenic Manganese Oxides Using X-ray Absorption Spectroscopy and Scattering. *Physica Scripta*, T115 : 949–952. (Cité page 35)
- Webb, S. M., Tebo, B. M., et Bargar, J. R. (2005b). Structural characterization of biogenic Mn oxides produced in seawater by the marine *bacillus sp.* strain SG-1. *American Mineralogist*, 90(8-9) : 1342–1357. (Cité pages 31, 35, 51, 72, 112, 114, 116, 125, 150, 153, 163, 165 et 178)
- Webster, R. (2001). Statistics to support soil research and their presentation. *European Journal of Soil Science*, 52(2) : 331–340. (Cité pages 40 et 152)
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7) : 1217–1232. (Cité page 7)
- Whittingham, M. S. (2004). Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.*, 104(10) : 4271–4302. (Cité page 25)
- Willis, J. P. et Ahrens, L. H. (1962). Some investigations on the composition of manganese nodules, with particular reference to certain trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26(7) : 751–764. (Cité page 10)
- Woo, S.-g., Kim, H., Lee, C. K., Sohn, H.-J., et Kang, T. (2003). Electrochemical characteristics of rancieite-type manganese oxide by mechanochemical synthesis. *Journal of Power Sources*, 124(1) : 174–181. (Cité page 168)
- Wyckoff, R. W. G. (1963). *Crystal structures I*. Interscience publishers, New York, second edition. (Cité page 21)

X

- Xu, J. J., Kinser, A. J., Owens, B. B., et Smyrl, W. H. (1998). Amorphous Manganese Dioxide : A High Capacity Lithium Intercalation Host. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1(1) : 1–3. (Cité page 37)

Xu, J. J. et Yang, J. (2003). Nanostructured amorphous manganese oxide cryogel as a high-rate lithium intercalation host. *Electrochemistry Communications*, 5(3) : 230–235. (Cité pages 37 et 164)

Y

Yang, D. et Frindt, R. F. (1996). Powder x-ray diffraction of two-dimensional materials. *Journal of Applied Physics*, 79(5) : 2376–2385. (Cité pages 46, 174 et 175)

Yang, J. et Xu, J. J. (2003). Nanoporous amorphous manganese oxide as electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline solutions. *Electrochemistry Communications*, 5(4) : 306–311. (Cité page 37)

Z

Zabinsky, S. I., Rehr, J. J., Ankudinov, A., Albers, R. C., et Eller, M. J. (1995). Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. *Physical Review B*, 52(4) : 2995. (Cité page 61)

Zhang, M. et Karathanasis, A. D. (1997). Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky Alfisols with perched water tables. *Clays and Clay Minerals*, 45(3) : 428–439. (Cité page 11)

Protocole de titrage du degré d'oxydation moyen du manganèse

Le protocole de dosage utilisé dans ce travail se base sur les publications de Lingane et Karplus (1946) et Vetter et Jaeger (1966). Cette méthode de détermination n'est pas la seule existante dans la littérature. En effet, des méthodes iodométriques (Murray *et al.*, 1984), ou utilisant l'oxalate de sodium (Freeman et Chapman, 1971) ont par exemple été développées. Cependant, comme montré par Anne-Claire Gaillot (Gaillot, 2002), la méthode employée ici contient bien moins de sources d'erreur que les autres protocoles. En particulier, les seuls paramètres à déterminer sont des volumes aux équivalences. On s'affranchit donc des erreurs de mesure des concentrations des réactifs, de la masse d'échantillon. De plus, les autres techniques nécessitent l'emploi d'autres appareils en plus d'un poste de dosage (ICP ou spectroscopie), ce qui entraîne inévitablement d'autres sources d'erreurs (dilution de l'échantillon, précision de l'appareil, etc.).

Cette méthode nécessite de préalablement préparer une solution de permanganate de sodium, selon le protocole de Freeman et Chapman (1971) : 3.06 grammes de KMnO_4 sont dissous dans 1 litre d'eau ultra-pure précédemment bouillie et dégazée sous argon afin d'en enlever l'oxygène. Après une période de repos conséquente (idéalement 1 mois) à l'abri de la lumière et sans contact avec l'oxygène extérieur, la solution est filtrée à $0.1\mu\text{m}$ afin de retirer les impuretés, les grains non-dissous et les potentielles particules de Mn(III, IV). Le produit est alors introduit dans une bouteille conservée à l'abri de la lumière et de l'oxygène jusqu'à utilisation.

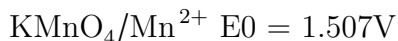
Le titrage en lui-même se fait en trois étapes :

Etape 1 : Titrage du Sel de Mohr par le permanganate de potassium

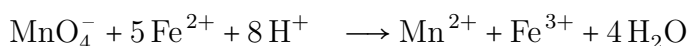
50 ml de sel de Mohr ($\text{FeH}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) acidifié par 1 ml d'acide sulfurique à 10% (m/m) est titré par le permanganate de potassium. Cette étape vise à obtenir le nombre de moles totales de Fe^{2+} contenues dans les 50ml de sel de Mohr.

ANNEXE A. PROTOCOLE DE TITRAGE DU DEGRÉ D'OXYDATION MOYEN DU MANGANÈSE

Les couples redox impliqués sont :



Les réactions correspondantes sont :



$$\text{D'où : } 5 n_{\text{permanganate}} = n_{\text{fer total}}$$

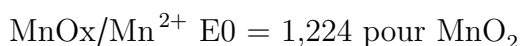
$$5 C \times V_0 = n_{\text{fer total}}$$

Où C et V_0 sont respectivement la concentration et le volume à équivalence du permanganate, et $n_{\text{permanganate}}$ et $n_{\text{fer total}}$ sont le nombre de moles de permanganate et de fer total dans le sel Mohr, respectivement.

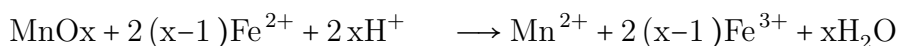
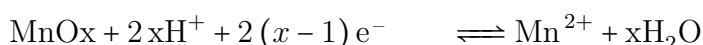
Etape 2 : Réduction de l'oxyde de manganèse par le Fe^{2+}

20-30 mg de l'oxyde de manganèse à doser sont introduits dans une solution identique à l'étape 1, soit contenant 50ml de sel de Mohr acidifiée avec 1ml d'acide sulfurique (10% m/m). La solution est ensuite placée dans un bain à ultra-sons afin d'accélérer le processus de dissolution de l'oxyde. Une fois tout l'oxyde dissous, la solution est titrée par du permanganate de potassium.

Les couples redox impliqués sont :



Les réactions correspondantes sont :



$$\text{D'où } 2(x-1)n_{\text{manganèse}} = n_{\text{fer ayant réagit}}$$

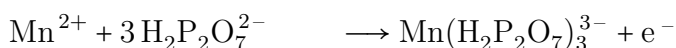
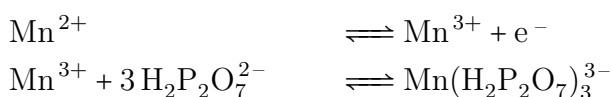
$$2(x-1)n_{\text{MnOx}} = n_{\text{fer ayant réagit}} = n_{\text{fer total}} - n_{\text{fer excès}}$$

Le volume de permanganate nécessaire pour atteindre le point équivalent est noté V_1 . A noter qu'afin de réduire encore les incertitudes, il est conseillé de préparer les produits des étapes 1 et 2 simultanément, puis de leur faire subir les mêmes conditions expérimentales. Au dernier moment, doser d'abord l'étape 1, puis l'étape 2. Cette précaution permet de s'affranchir de l'incertitude sur l'évolution de la concentration en Fe^{2+} lors du vieillissement du sel de Mohr.

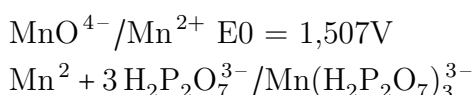
Etape 3 : Dosage en retour du Fe^{2+} en excès

Dans un bécher, entre 8 et 10 grammes de pyrophosphate de sodium sont mélangés à 100 ml d'eau. Le contenu de l'étape 2 est introduit dans ce mélange. Il est important que toute la solution de l'étape 2 soit introduite. Le potentiel est ensuite amené entre 35 et 40 mV, soit $\text{pH} \approx 6.5-6.6$, en ajoutant de l'acide sulfurique (10% m/m). Puis, la solution est titrée par du permanganate de potassium. Le volume de permanganate à l'équivalence sera noté V_2 .

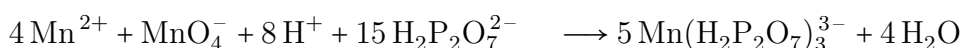
La réaction de complexation avec le pyrophosphate de sodium est :



Lors du titrage, les couples redox seront :



Les équations correspondantes seront :



D'où $4 n_{\text{perm}} = n_{\text{Mn}^{2+}} = n_{\text{MnOx}} + n_{\text{Mn(dosage fer)}}$

$$4 \times C \times V_2 = n_{\text{MnOx}} + C \times V_1$$

Or

$$2(x-1)n_{\text{MnOx}} = 5 \times (V_0 - V_1)$$

Nous avons donc :

$$2 \times (x-1) = \frac{5 \times C \times (V_0 - V_1)}{(4 \times C \times V_2 - C \times V_1)}$$

Donc

$$\boxed{x = 1 + \frac{5}{8} \times \left(\frac{V_0 - V_1}{V_2 - \frac{V_1}{4}} \right)}$$

Estimation de la quantité de Mn^{3+} contenue dans le feuillet

La quantité de Mn^{3+} contenue dans le feuillet peut facilement être déterminée si l'on connaît le degré d'oxydation moyen du manganèse (mesuré par titrage chimique), la quantité de sites vacants dans le feuillet et la quantité et nature des atomes de manganèse présents dans l'espace interfoliaire. Soit la formule structurale générique suivante :



Soit :

$$f = c + d = \text{occupation du feuillet}$$

$$x = c \times 4 + d \times 3 = \text{degré d'oxydation moyen du feuillet}$$

Le degré d'oxydation moyen du manganèse est donc :

$$\text{degré d'oxydation} = \frac{a \times 2 + b \times 3 + f \times x}{a + b + f}$$

D'où :

$$x = \frac{c \times 4 + d \times 3}{c + d} = \frac{\text{degré d'oxydation} \times (a + b + f) - a \times 2 - b \times 3}{f}$$

Donc :

$$d = - \left(\left(\frac{\text{degré d'oxydation} \times (a + b + f) - a \times 2 - b \times 3}{f} \right) - 4 \right) \times f$$

Résumé

La vernadite est un phyllomanganate nanocristallin présentant un empilement de feuillets turbostratique, c'est à dire des fautes d'empilement aléatoire systématiques entre deux feuillets successifs.

La présence de lacunes foliaires et/ou de manganèse hétérovalent dans le feuillet induit un déficit de charge compensé par la présence de cations interfoliaires hydratés. Ces caractéristiques confèrent à la vernadite des propriétés d'adsorption et/ou un potentiel redox à l'origine de sa réactivité dans l'Environnement, où, en tant que phase ubiquiste, elle joue un rôle majeur pour le devenir de nombreux polluants organiques et métalliques.

Malgré ce rôle, sa structure et celle de son analogue synthétique δ -MnO₂ sont encore mal connues, car leur désordre structural ne permet pas d'utiliser les techniques classiques d'affinement. Nous avons donc appliqué une approche spécifique, couplée à des méthodes chimiques et des mesures spectroscopiques (EXAFS et XANES), pour déterminer la structure d'échantillons de δ -MnO₂ et de vernadites produites par des champignons ainsi que l'origine leur réactivité.

Nous avons également montré que la structure de δ -MnO₂ évolue en fonction des conditions de pH et avec le temps, avec un impact potentiel fort sur sa réactivité.

Nous avons enfin déterminé les mécanismes d'adsorption de métaux modèles (Ni et Zn) sur δ -MnO₂. L'adsorption se fait majoritairement à l'aplomb de lacunes foliaires, les mécanismes d'adsorption dépendant de la structure initiale de δ -MnO₂ et du métal.

Abstract

Vernadite is a nanocrystalline phyllomanganate ubiquitous in nature and exhibiting a turbostratic stacking that is systematic random stacking faults between adjacent layers.

The presence of layer vacancies and/or of manganese cations with mixed oxidation states induces a charge deficit, balanced by the presence of hydrated interlayer cations. These features provide vernadite with cation adsorption capacities, and/or redox potential, that are responsible for the reactivity of vernadite in superficial environments where it strongly influences the fate of numerous organic and metallic pollutants.

Despite this role, the structures of vernadite and of its synthetic analogous (δ -MnO₂) are still incompletely determined as their structural disorder precludes the use of common refinement methods. We have thus applied a specific approach, coupled with both chemical and synchrotron-based spectroscopic (EXAFS and XANES) techniques, to determine the structures of δ -MnO₂ and vernadite produced by freshwater fungi together with the structural features responsible for their reactivity.

The structure of δ -MnO₂ evolves with pH and time with a strong potential influence on its reactivity.

Structural mechanisms of adsorption of model metals (Ni and Zn) on δ -MnO₂ were also determined. Adsorption occurs mainly above/below vacant layer sites, adsorption mechanisms being dependent on the metal and on the actual structure of δ -MnO₂.

Mots clés : oxyde de manganèse, vernadite, δ -MnO₂, birnessite, phyllomanganate, turbostratique, biominéralisation, ascomycète, diffraction des rayons X, DRX, EXAFS, XANES, zinc, nickel.